

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228898

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 11/02  
B 4 1 J 2/01

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02  
B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数18 FD (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平10-51383

(22)出願日 平成10年(1998)2月17日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 山下 嘉郎

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 井上 洋

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 橋本 健

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 小田 富士雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 長期保存安定性が良好で、普通紙上における乾燥が速く、良好な印字品質が得られ、しかも耐水性／耐擦過性に優れたインクジェット記録用インク、その製造方法、及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 水、水に自己分散可能な顔料及び水溶性有機溶剤を含有するインクジェット記録用インクにおいて、S. P. 値が1.2以下で25℃における表面張力が4.0mM/m未満の水溶性有機化合物を、インクの全重量に基づいて、3.0wt%～15.0wt%含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、水に自己分散可能な顔料及び水溶性有機溶剤を含有するインクジェット記録用インクにおいて、S.P.値が12以下で25℃における表面張力が40mN/m未満の水溶性有機化合物を、インクの全重量に基づいて、3.0wt%～15.0wt%含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項2】 画像面積率100%のソリッド画像を普通紙上に印字した場合の乾燥時間が、5秒未満であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 水に自己分散可能な顔料の数平均分散粒径が、15nm～100nmであることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項4】 水に自己分散可能な顔料の分散粒度分布が、3.5以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項5】 インク中に含まれる0.5μmを越える粒子径を有する粒子数が、 $6 \times 10^{10}$ 個/dm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項6】 水溶性有機化合物の分子量が、400未満であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項7】 水溶性有機化合物のS.P.値が、8以上であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項8】 水溶性有機化合物が、R-O-X<sub>n</sub>H (R: C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>のアルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル、アルキルフェニル及びシクロアルキルからなる群から選ばれる官能基、X:オキシエチレンまたはオキシプロピレン、n=1～8の整数)で示される化合物であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項9】 インクの表面張力が、20mN/m～40mN/mであることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項10】 インクの粘度が、1.8mPa s～4.0mPa sであることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項11】 インクの導電率が、0.03S/m～0.4S/mであることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項12】 水に自己分散可能な顔料を、超音波ホモジナイザーまたは高圧ホモジナイザーを用いて水中に分散する工程と、分散した顔料、水、水溶性有機溶剤及びS.P.値が12以下で25℃における表面張力が40mN/m未満の水溶性有機化合物を混合する工程とを含むことを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

【請求項13】 遠心分離による粗大粒子除去工程を含むことを特徴とする請求項12記載のインクジェット記録用インクの製造方法。

【請求項14】 請求項1～11のいずれか記載のインクを、記録信号に応じてオリフィスから吐出させて、被記録材上に記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項15】 インクに熱エネルギーを作用させて、インクを吐出させることを特徴とする請求項14記載のインクジェット記録方法。

【請求項16】 複数のパルスを印加して、1個のインクの液滴を形成して吐出させることを特徴とする請求項14記載のインクジェット記録方法。

【請求項17】 吐出されたインクと固着剤とを被記録材上で混合させる工程を含むことを特徴とする請求項14記載のインクジェット記録方法。

【請求項18】 1ドロップ当たりの吐出量が1ng以上20ng以下であることを特徴とする請求項14記載のインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、インクジェット方式の記録装置（プリンタ、複写機、ファックス、ワープロ、プロッター等）に使用されるインクジェット記録用インク、その製造方法及びそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液体または溶融固体インクを、ノズル、スリット、多孔質フィルム等から吐出し、紙、布、フィルム等の被記録材上に記録を行ういわゆるインクジェット方式の記録装置は、小型で安価、静寂性等の利点を有するため、種々の検討が行われている。近年では、レポート用紙、コピー用紙等のいわゆる普通紙上に良好な印字品質が得られる黒色の単色プリンタだけでなく、フルカラー記録が行える製品が数多く市販されており、記録装置の分野で大きな位置を占めるようになった。

【0003】インクジェット記録装置で用いられるインクは、通常、主に溶媒、色材、添加剤から構成されている。インクジェット記録用インクに関しては、（1）紙上の滲み、かぶりのない高解像度、高濃度で均一な画像が得られること、（2）インク乾燥によるノズル先端の目詰まりが発生せず、常に吐出応答性や吐出安定性が良好であること、（3）紙上でのインクの乾燥性が良いこと、（4）画像の堅牢性が良いこと、（5）長期保存安定性が良いこと、等の要求特性がある。

【0004】これらの要求特性を満たすための改善策として、様々な手段が講じられている。例えば、上記（3）の紙上でのインクの乾燥性は、記録装置のスピードをアップしたり、カラー印字を行う際の混色滲みを防止するために重要であり、浸透性または揮発性の高い溶

媒を用いたり、界面活性剤を添加すること等による改善が従来より行われてきた。

【0005】また、上記(4)の画像の堅牢性に関しては、色材として、染料の代りに顔料を使用することにより、耐水性を改善したインクが数多く開示されている(特開昭56-147869号公報、特開平2-255875号公報、米国特許第5085698号明細書等)。しかし、顔料インクを使用した場合、耐水性は向上するが、耐擦過性が染料インクに比べて劣るという欠点がある。さらに、顔料インクを使用すると、上記(5)の長期保存安定性に関して、染料インクに比べて一般的に劣るものとなるという問題もある。

【0006】顔料を使用した場合の問題を解決する方法として、例えば、米国特許第5571311号明細書には、カーボンブラックに水可溶化基を含む置換基をアソカップリングする方法、特開平8-81646号公報には、水溶性モノマー等をカーボンブラック表面に重合させる方法、特開平8-3498号公報には、カーボンブラックを酸化処理する方法が開示されている。しかし、長期保存安定性が良好で、普通紙上における乾燥性が速く、良好な印字品質が得られ、しかも耐水性/耐擦過性に優れたインクジェット記録用インクは未だ見い出されていない。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、このような従来の技術の課題を解決し、長期保存安定性が良好で、普通紙上における乾燥性が速く、良好な印字品質が得られ、しかも耐水性/耐擦過性に優れたインクを提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水、水溶性有機溶剤及び水に自己分散可能な顔料を含有するインクジェット記録用インクにおいて、S.P.値が12以下で25℃における表面張力が40mN/m未満である水溶性有機化合物を、インクの全重量に基づいて、3.0～15.0wt%含有することにより、上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】すなわち、本発明は、水、水に自己分散可能な顔料及び水溶性有機溶剤を含有するインクジェット記録用インクにおいて、S.P.値が12以下で25℃における表面張力が40mN/m未満の水溶性有機化合物を、インクの全重量に基づいて、3.0～15.0wt%含有することを特徴とするインクジェット記録用インク、水に自己分散可能な顔料を、超音波ホモジナイザーまたは高圧ホモジナイザーを用いて水中に分散する工程と、分散した顔料、水、水溶性有機溶剤及びS.P.値が12以下で25℃における表面張力が40mN/m未満の水溶性有機化合物を混合する工程とを含むことを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法、及び、前記インクを、記録信号に応じてオリフィスから吐出さ

せて、被記録材上に記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法からなる。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において使用される「水に自己分散可能な顔料」とは、その表面に水に対する可溶化基を数多く含み、分散剤の存在がなくても安定に分散する顔料である。本発明の「水に自己分散可能な顔料」であるためには、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、マイクロフュルイダイザー、ボールミル等の分散装置を用いて、分散剤を用いずにも、水95wt%/顔料5wt%の濃度となるように顔料を水に分散させて、初期顔料濃度を測定し、その後、分散液をガラス瓶で1日放置した後、上澄みの顔料濃度を測定した場合に、その顔料濃度が初期濃度の98%以上であればよい。

【0011】本発明の「水に自己分散可能な顔料」は、通常の顔料に、酸・塩基処理、カップリング剤処理、ポリマーグラフト処理、プラズマ処理または酸化/還元処理等の表面改質処理を施すことにより製造することができる。このような表面処理を行なうことにより、水に対する可溶化基を通常の顔料より多く含むようになり、自己分散が可能となる。表面改質処理を施される通常の顔料としては、Raven 5250、Raven 3500、Raven 5750、Raven 1080、Regal 330R、Mogul L、Monarch 1000、Color Black FW2、Black Pearl L、Printex V、Special Bk 4A、三菱No.25等のカーボンブラックを好ましい例として挙げることができるが、C.I. Pigment Blue 1、C.I. Pigment Blue 3、C.I. Pigment Blue 15、C.I. Pigment Blue 15-3、C.I. Pigment Blue 16、C.I. Pigment Blue 60等のシアニン顔料、C.I. Pigment Red 5、C.I. Pigment Red 12、C.I. Pigment Red 48、C.I. Pigment Red 112、C.I. Pigment Red 122、C.I. Pigment Red 146、C.I. Pigment Red 168、C.I. Pigment Red 202等のマゼンタ顔料、C.I. Pigment Yellow 1、C.I. Pigment Yellow 2、C.I. Pigment Yellow 3、C.I. Pigment Yellow 13、C.I. Pigment Yellow 16、C.I. Pigment Yellow 73、C.I. Pigment Yellow 83、C.I. Pigment Yellow 98、C.I. Pigment Yellow 114、C.I. Pigment Yellow 128、C.I. Pigment Yellow 154等のカラー顔料を用いることができる。

【0012】また、本発明の「水に自己分散可能な顔料」は、市販の水に自己分散可能な顔料をそのまま用いることもできる。このような市販の顔料の例としては、Cab-o-jet-200、Cab-o-jet-300、IJX-55（以上、キャボット社製）、Microjet Black CW-1（オリエント化学社製）等が挙げられる。

【0013】水に自己分散可能な顔料に含まれる水に対する可溶化基は、ノニオン性、カチオン性、アニオン性のいずれであってもよいが、主にスルホン酸、カルボン酸、水酸基、リン酸等が望ましい。スルホン酸、カルボン酸、リン酸の場合には、そのまま遊離酸の状態でも用いることができるが、塩を形成していても構わない。塩を形成している場合には、酸の対イオンは、一般的に、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及び有機アミンであること好ましい。

【0014】本発明において水に自己分散可能な顔料の含有量は、全インク重量に基づいて、好ましくは0.1～2.0wt%、より好ましくは0.5～1.5wt%。特に好ましくは1～1.0wt%である。顔料の含有量が2.0wt%を越えると、ノズルの先端での目詰まりが生じやすくなる。含有量が0.1wt%未満となると、十分な濃度が得られない。

【0015】また、水に自己分散可能な顔料のインク中における数平均分散粒径は、15nm～100nmの範囲、特に15nm～50nmの範囲であることが好ましい。数平均分散粒径がこの範囲にあると、目詰まりが生じにくく、保存安定性にも優れたものとなる。数平均分散粒径が15nm未満となると、粒子単位体積当たりの表面積が大きくなり、インク中で粒子間の接触面積が大きくなりやすくなるためか、インク粘度が高くなり、目詰まりを生じやすい。逆に、平均粒径が100nmを越えると、分散が不安定になりやすく、顔料の凝集及び沈降につながる傾向が見られる。

【0016】また、水に自己分散可能な顔料の分散粒度分布（体積平均分散粒径の数平均分散粒径に対する比）は、3.5以下、特に2.5以下であることが好ましい。分散粒度分布が3.5を越えると、数平均分散粒径が上記の範囲にあっても、一部の大きな分散粒子を核として凝集及び沈降を引き起こしやすくなる傾向がある。本発明において使用される「S.P.値が1.2以下で表面張力が4.0mN/m未満の水溶性有機化合物」を、インクの全重量に基づいて、3.0wt%～15.0wt%含むことにより、分散粒度分布の値を3.5以下とすることができる。

【0017】さらに、熱エネルギーの作用によりインクを吐出させることを特徴とするインクジェット記録方式を利用する場合において、ヒータ上の焦げつきを抑制するために、インク中に含まれる粒子径>0.5μmの粒子数を、≤6×10<sup>10</sup>個/dm<sup>3</sup>、特に≤3×10<sup>10</sup>個

/dm<sup>3</sup>することが好ましい。粒子径>0.5μmの粒子数を上記の範囲にするためには、インクの製造において、遠心分離やろ過による粗大粒子除去工程を取り入れることが望ましい。インク中に含まれる粒子径>0.5μmの粒子数が、6×10<sup>10</sup>個/dm<sup>3</sup>を越えると、目詰まりの原因となったり、保存中に顔料の沈降が生じたり、ヒータ上の焦げつきが加速されてドロップ量の低下が生じる場合がある。乾燥時間を早めるために多量の界面活性剤を加えると、通常の顔料分散系では粒子数が増大しやすいが、自己分散可能な顔料を用いることにより、>0.5μmの粒子数を抑制することが可能になる。

【0018】本発明において用いられる水溶性有機化合物は、S.P.値(Solubility Parameter)が1.2以下のものであり、特に、1.2以下8以上のものであることが好ましい。S.P.値が1.2を超えると、乾燥時間が長くなる。また、S.P.値が8未満となると、水への溶解性が低下しやすくなる。また、本発明において用いられる水溶性有機化合物は、25℃における表面張力が4.0mN/m未満のものであり、特に、2.0mN/m以上4.0mN/m未満のものであることが好ましい。表面張力が4.0mN/m以上となると、被記録材に対する濡れ性が悪くなり、乾燥性や耐摩擦性が改善されない。また、2.0mN/m未満となると、記録材に対して濡れすぎると、滲みや裏抜けが生じやすくなる。また、本発明において用いられる水溶性有機化合物は、分子量が400未満のものが好ましい。分子量が400以上となると、ノズルの目詰まり性が悪くなるので好ましくない。

【0019】これらの要件を満たす水溶性有機化合物としては、顔料分散安定性の点から、R-O-XnH（R：C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルキル、アルケニル、アルキニル、フェニル、アルキルフェニル及びシクロアルキルからなる群から選ばれる官能基、X：オキシエチレンまたはオキシプロピレン、n=1～8の整数）で示される構造を有する化合物が好ましい。また、上記式中において、RはC<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>、nは1～6の整数であることが特に好ましい。上記式で示される構造を有する化合物の例としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

は好ましい。

【0020】本発明のインクジェット記録用インクは、このような水溶性有機化合物を、インクの全重量に基づいて、3.0wt%～15.0wt%、好ましくは3.0wt%～10.0wt%含有する。含有量が3.0wt%未満となると、浸透効果があまり発現せず、乾燥速度が低下する。逆に、15.0wt%を越えると、過度の浸透により、滲みが生じやすくなったり、水に自己分散可能な顔料の分散安定性が低下するといった障害が生じる。

【0021】本発明において用いられる水溶性有機溶剤は、インクジェットインクにおいて水の蒸発を防止するために用いられるものであれば特に限定されないが、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,5-ペンタジオール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、キシロース等の糖類、チオジエタノール、2-メルカプトエタノール、チオグリセロール、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄溶媒類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシリピロリドン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の含窒素溶媒を用いることができる。これらの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、チオジエタノール、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等は好ましい。また、これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。水溶性有機溶剤の含有量は、インクの全重量に基づいて、約1wt%～60wt%、特に約3wt%～50wt%とすることが望ましい。60wt%を越えると、インク粘度が上昇し、吐出安定性、吐出応答性が低下する。また、1wt%未満となると、水の蒸発の抑制が不十分となりやすく、目詰まりを起こしやすくなる場合がある。

【0022】本発明において用いられる水は、特に限定されないが、純水が好ましく、インクの全重量に基づいて、35wt%～95wt%含まれることが好ましい。35wt%未満となると、水に自己分散可能な顔料の分散安定性が悪化したり、インク粘度が高くなって吐出安定性が低下する場合があり、95wt%を越えると、蒸発量がノズル端部で多くなりやすく、目詰まりを生じる場合がある。

【0023】本発明のインクジェット記録用インクは、吐出安定化剤として、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、メチル尿素、ジメチル尿素、メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素等を、単独または2種以上を混合して含有することができる。これらの吐出安定化剤の含有量は、インクの重量に対して、約0.5wt%～15wt%、特に約1wt%～10wt%とすることが好まし

い。

【0024】また、本発明のインクジェット記録用インクは、界面活性剤として、ノニオン性活性剤、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンステロール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、テトラメチルデシジオール、テトラメチルデシジオールエチレンオキサイド付加物等、アニオン界面活性剤、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホカク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルキル硫酸塩、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体等の他、ポリシロキサンポリオキシエチレン付加物等のシリコーン系界面活性剤やペーフルオロアルキルカルボン酸塩、ペーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンペーフルオロアルキルエーテル等のフッソ系界面活性剤、スピクリスピール酸やラムノリピド、リゾレシチン等のバイオサーファクタント等を含有することができる。これらの界面活性剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0025】界面活性剤のHLBは、顔料分散安定性を考慮して、5～25の範囲であることが好ましい。界面活性剤の添加量は、インクの全重量に基づいて、約0.001wt%～1wt%、特に、約0.005wt%～0.5wt%とすることが好ましい。これらの界面活性剤は、インクジェットヘッドのワイパークリーニング性向上にも寄与する。

【0026】また、本発明のインクジェット記録用インクは、pH調整剤として、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、ホウ酸、リン酸、亜リン酸、乳酸等の酸や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の塩基、及び緩衝剤として、リン酸塩、シュウ酸塩、アミン塩やグッドバッファー等を含有することができる。本インクジェット記録用インクのpHは、インクの保存安定性及びヘッドやカートリッジ部材の浸食を考慮して、pH4～12、特にpH5～11とすることが望ましい。

【0027】また、本発明のインクジェット記録用イン

クは、可溶化剤として、アセトアミド、ペタイン等、物性調整剤として、ポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、セルロース誘導体等、包接化合物として、シクロデキストリン、ポリシクロデキストリン、大環状アミン類、クラウンエーテル類等を含有することができ、さらに必要に応じて、防カビ剤、防錆剤、殺菌剤、酸化防止剤、キレート化剤、デンドリマー、ポリマーエマルション等を含有することできる。

【0028】本発明のインクジェット記録用インクは、画像面積率100%のソリッド画像を普通紙上に印字した場合の乾燥時間が、5秒未満であることを特徴とする。本発明における画像面積率100%のソリッド画像とは、単位面積当たりのインク量が略1.2mg/cm<sup>2</sup>~2.0mg/cm<sup>2</sup>の範囲にあるソリッド画像である。この5秒未満の乾燥時間は、上記のように、S.P.値が12以下、25℃における表面張力が40mN/m未満の水溶性有機化合物を3.0wt%~15.0wt%含有することによって達成することができる。

【0029】また、本発明のインクジェット記録用インクの定常流粘度は、1.8mPas~4.0mPasの範囲であることが好ましい。1.8mPas未満となると、ノズルからのこぼれ落ちが生じやすくなると同時に、顔料粒子が移動しやすくなるため、凝集が生じやすくなる。また4.0mPasを越えると、吐出力に対する抵抗が大きくなる。

【0030】また、本発明のインクジェット記録用インクの導電率は、0.03S/m~0.4S/m、特に、0.05~0.3S/mの範囲であることが好ましい。0.03S/m未満となると、自己分散可能な顔料表面の解離が不十分で分散性が悪くなり、0.4S/mを越えると、顔料粒子周囲の電気二重層が薄くなり、粒子間距離が短くなつて顔料の分散性が悪化する。したがつて、インク導電率が高すぎないように、自己分散可能な顔料以外の電解質を必要最小限に抑えることが望ましい。

【0031】尚、インク中のMg及びFeの含有量は多くなると、顔料の凝集を促進させる他、熱エネルギーの作用によりインクを吐出させる記録方法を用いた場合、ヒータ上の焦げつきを増加させる傾向にあるため、5pm未満とすることが望ましい。Mg及びFeの除去は、水洗、逆浸透膜/限外ろ過膜等によるろ過、イオン交換樹脂の利用、活性炭/ゼオライト等による吸着等を単独または組合せて行うことができる。また、Mg及びFeは主に顔料から混入するため、顔料自体/顔料分散液/インクそれぞれの状態において、効果的かつ適当な方法で除去すればよい。

【0032】以下、本発明のインクジェット記録用インクの製造方法について説明する。本発明のインクジェット記録用インクの製造においては、上記金属の混入を防

止するために、顔料を、分散メディアを使用せずに、超音波ホモジナイザーまたは高圧ホモジナイザーによる水中に分散する工程を含むことが好ましい。さらに、遠心分離により粗大粒子を除去する工程を含むことが好ましい。前記したように、インク中に含まれる粒子径>0.5μmの粒子数が多くなると、分散不安定化やヒータ上の焦げつきを増大させるが、遠心分離による粗大粒子除去工程を用いることにより、効率的に粗大粒子を除去することができる。また、遠心分離作業を行う際には、顔料濃度は低い方が、粗大粒子除去に効果的である。

【0033】従つて、本発明のインクジェット記録用インクの製造方法は、水に自己分散可能な顔料を、分散メディアを使用せずに、超音波ホモジナイザーまたは高圧ホモジナイザーにより、水中に分散させる工程と、分散させた顔料と、その他の材料である水、上記水溶性有機溶剤、上記水溶性有機化合物等を混合する工程とを含むことが好ましく、さらに、遠心分離による粗大粒子を除去する工程を含むことが好ましい。

【0034】以下、本発明のインクジェット記録方法について説明する。本発明のインクジェット記録方法は、本発明のインクジェット記録用インクを記録信号に応じてオリフィスから吐出させて被記録材上に記録を行なうことを特徴とする。また、インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させると、ヒータ上の焦げつきを改善する効果が得られるので好ましい。また、複数のパルス印加により1個のインクの液滴を形成して吐出させることにより、ドロップ量が安定し連続吐出の際の吐出安定性を高める効果が得られる。さらに、インクジェット記録解像度を高くして、小ドロップ印字にするほど、画質および乾燥性改善の効果はより大きく現れるようになる。特に、1ドロップ当たりの吐出量は20ng以下が好ましく、さらに好ましくは15nm以下である。これはドロップの比表面積が大きくなるため表面の効果が強く出るためではないかと推定される。

【0035】また、本発明のインクジェット記録用インクと固着剤を被記録材上で混合させることにより、さらに、高解像、高濃度、高定着の画像を得ることができる。固着剤は、インク中の色材の浸透を抑制するための材料であり、例えば、多価金属塩、有機アミン及びその塩、四級アンモニウム塩、カチオン性ポリマー、ノニオン性ポリマー、アニオニン性ポリマー等を用いることができる。これらの固着剤は、水溶液等の形態で、インク記録の前後またはインク記録と同時に被記録材に塗布すればよい。塗布の方法としては、インクと同様に、信号に応じてオリフィスから吐出させて被記録材に塗布する方法が効果的かつ効率的である。

【0036】(作用)以上のように、本発明において、水、水溶性有機溶剤、水に自己分散可能な顔料を含有するインクジェット記録用インクにおいて、S.P.値が12以下で25℃における表面張力が40mN/m未満の

水溶性有機化合物を、インクの重量に基づいて、3.0～15.0wt%含有することにより、画像面積率100%のソリッド画像を普通紙上に印字した場合の乾燥時間が5秒未満であるインクジェット記録用インクを得ることができる。本発明のインクジェット記録用インクは、紙上における乾燥性が速く、耐水性、耐擦過性ともに優れ、長期保存安定性が良好で、印字品質も良好で、目詰まり等の問題が起こることもない。

【0037】水に自己分散可能な顔料と、S.P.値が12以下で25℃における表面張力が40mN/m未満の水溶性有機化合物を組み合せて添加することによって、得られるこれらの効果のメカニズムは十分解明されていないが、以下のようなことが推定される。すなわち、インクの分散安定性に関しては、通常の顔料分散インクを使用した場合は、顔料に吸着した分散剤の働きによって水不溶性である顔料を凝集／沈降させずに分散させていく。一方、本発明の水に自己分散可能な顔料を使用した場合は、分散剤なしの状態で自己分散している。インク中に浸透剤類が多く存在する場合には、浸透剤と分散剤との相互作用が強いと、分散剤が吸着している顔料から次第に離れ、顔料の凝集／沈降を引き起こしている可能

#### 上記顔料分散液

グリセリン (S.P. 値 : 約 20)

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

(S.P. 値 : 約 10.5,  $\gamma = 34 \text{ mN/m}$ )

N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) - 2 -

アミノメチルエタンスルホン酸

NaOH

純水

上記の各成分を十分混合し、1μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。

#### 【0039】(実施例2) Cab-o-jet-300

##### 上記顔料分散液

エチレングリコール (S.P. 値 : 約 18)

プロピレングリコールモノブチルエーテル

(S.P. 値 : 約 10.5,  $\gamma = 26 \text{ mN/m}$ )

尿素

純水

上記の各成分を十分混合し、1μmフィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。

【0040】(比較例1) ジエチレングリコールモノブチルエーテル (S.P. 値 : 約 10.5,  $\gamma = 34 \text{ mN/m}$ ) を用いず、純水の量を 34.4 重量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてインクを調製した。尚、グリセリンの S.P. 値は 20 であり、 $\gamma = 63 \text{ mN/m}$  で  
(比較例3)

カーボンブラック (Black Pearl L) 5 重量部

スチレン-マレイン酸Naコポリマー 1 重量部

グリセリン (S.P. 値 : 約 20) 1 重量部

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

性が考えられるが、水に自己分散可能な顔料の場合はそのような心配がない。また、乾燥性と印字品質について、同じ浸透剤を用いても、顔料は染料に比べて粒子径が大きく、被記録材中の空隙を通過しにくいため、過度の浸透が抑制され、乾燥時間が早くても滲みが少ないと考えられる。また、耐擦過性については、高表面張力のインクの場合、被記録剤に対する濡れが悪いが、表面張力が 40 mN/m 以下になつて濡れがよくなることにより、インクと被記録剤の接触面積が広がり、定着性が向上していると考えられる。さらに、目詰まりに関しては、通常の顔料分散インクに比べて、ノズル表面で浸透剤の割合が増した時に分散剤と浸透剤の相互作用による悪影響がないため、有利となると考えられる。

#### 【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

(実施例1) Microjet Black CW-1 (オリエント社製) を、カーボン濃度が 10wt% となるように水で希釈した後、遠心分離処理 (7000 r.p.m.、30分) して、顔料分散液 (カーボン濃度 8.3 wt%) を得た。

50 重量部

15 重量部

5 重量部

0.5 重量部

0.1 重量部

29.4 重量部

(キャボット社製) を遠心分離処理 (8000 r.p.m.、40分) して、顔料分散液 (カーボン濃度 14.4 wt%) を得た。

35 重量部

10 重量部

7 重量部

5 重量部

43 重量部

ある。

【0041】(比較例2) プロピレングリコールモノブチルエーテル (S.P. 値 : 約 10.5,  $\gamma = 26 \text{ mN/m}$ ) の量を 0.5 重量部とし、純水の量を 50 重量部としたこと以外は、実施例2と同様にして、インクを調製した。

#### 【0042】

(S.P. 値: 約 10.5, $\gamma = 3.4 \text{ mN/m}$ )	5 重量部
N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) - 2 -	
アミノメチルエタンスルホン酸	0.5 重量部
NaOH	0.1 重量部
純水	73.4 重量部

カーボンブラック、ステレン-マレイン酸Naコポリマー及び純水により、カーボンブラック分散液を調製した後、上記のその他の成分を十分混合し、 $1 \mu\text{m}$ フィルター

(比較例4)

カーボンブラック (三菱MA-100)	4 重量部
ステレン-マレイン酸Naコポリマー	1 重量部
グリセリン (S.P. 値: 約 20, $\gamma = 6.3 \text{ mN/m}$ )	1.5 重量部
N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) - 2 -	
アミノメチルエタンスルホン酸	0.5 重量部
NaOH	0.1 重量部
純水	79.4 重量部

カーボンブラック、ステレン-マレイン酸Naコポリマー及び純水により、カーボンブラック分散液を調製した後、上記のその他の成分を十分混合し、 $1 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。

【0044】(試験例1) 実施例1、2及び比較例1～4において得られたインクを用いて、下記(1)～(11)の評価を行なった。

#### (1) インク表面張力

23℃、55%RHの環境において、ウイルヘルミー型表面張力計を用いて測定した。

#### (2) インク粘度

23℃、55%RHの環境において、せん断速度1, 400 S<sup>-1</sup>で測定した。

#### (3) インク導電率

23℃、55%RHの環境において、導電率計(AOL-40:DKK社製)を用いて測定した。

【0045】(4) インク数平均分散粒径および分散粒度分布

23℃において、Microtrup UPA: Leads & Northrup社製を用いて測定した。

#### (5) インク中に含まれる $>0.5 \mu\text{m}$ の粒子数

23℃において、Accusizer TM770 Optical Particle Sizer: Particle Sizing Systems社製)を用い、得られた値をインク $1 \text{ dm}^3$ 当りの値に換算した。

【0046】(6) インクドロップ量

23℃、55%RHの環境において、試作ヘッド(400 dpi)を用い、周波数6 kHzで、1/4 tone ( $2035 \times 128$  pulse)を3回吐出させ、インクをインク吸収体の小片に受けて重さを測定し、1ドロップの吐出重量を計算により求めた。

#### (7) 乾燥時間テスト

23℃、55%RHの環境において、評価用に試作した解像度600 dpiのサーマルインクジェットプリンタ

ーで加圧ろ過し、インクを調製した。

#### 【0043】

を用い、代表的な普通紙としてFX-L紙(富士ゼロックス社製)を用い、その紙上に、 $10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の画像面積率100%のソリッド画像をプリントし、印字してから、目視で液滴が紙上から見えなくなるまでの時間を測定した。

#### 【0047】(8) 画像品質テスト

評価用に試作した解像度400 dpiのサーマルインクジェットプリンタを用いて、代表的な普通紙として、FX-L紙(富士ゼロックス社製)を用い、その紙上に、1dotライン、ソリッド画像の印字テストを行った。評価項目として、ラインの滲み、ソリッド画像の縁の均一性を調べ、評価は次の基準で行った。

##### a) ライン滲み

○・・・・・滲みなし

△・・・・・滲みわずかにあり

×・・・・・多くの部分でヒゲ状の滲みあり

##### b) ソリッド均一性

○・・・・・乱れなし

△・・・・・わずかに乱れあり

×・・・・・ガタガタで滑らかさに欠ける

#### 【0048】(9) 耐摩擦性テスト

評価用に試作した解像度400 dpiのサーマルインクジェットプリンタを用いて、画像の印字を行い、印字後1日経過した後、画像部を指で擦り、画像部の色落ち具合と非画像部に対する汚れを次の基準で評価した。

○・・・・・画像濃度の低下がみられず、非画像部も全く汚れなし

△・・・・・画像濃度はほとんど低下していないが、やや非画像部に汚れがある

×・・・・・画像濃度が低下し、非画像部の汚れが目立つ

#### 【0049】(10) 耐目詰まり性テスト

評価用に試作した解像度400 dpiのサーマルインクジェットプリンタを用いて、吐出停止後、キャップしな

い状態で、23°C、55%RHの環境において放置し、吐出再開した時に、画像乱れが生じるまでの放置時間を測定した。評価は次の基準で行った。

○・・・・1分以上

△・・・・0.5分～1分

×・・・・0.5分未満

【0050】(11) インク保存安定性テスト

60°C及び-20°Cにおいて1か月保存した後、1μm フィルターでの再ろ過を行い、再ろ過後のインクを解像度400dpiのサーマルインクジェットプリンタを用

いて印字した。評価は次の基準で行った。

○・・・・保存後でろ過性に変化なし。画像濃度変化なし

△・・・・保存後若干ろ過速度の低下がみられるが、画像濃度は変化なし

×・・・・保存後インクのフィルター詰まりが激しく、大きく画像濃度が低下した。

【0051】

【表1】

表1

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
インク表面張力 (mN/m)	37	34	60	37	37	57
インク粘度 (mPas)	3.0	2.8	2.3	2.3	3.4	2.5
インク導電率 (S/m)	0.12	0.18	0.16	0.22	0.15	0.15
インク数平均 分散粒径 (nm)	27	41	25	40	37	48
粒径分布	1.8	2.2	1.8	2.0	2.7	2.3
>0.5 μm粒子 数 ( $\times 10^{10}$ )	0.4	2.4	0.5	2.0	12.5	2.5
インクドロップ 量 (ng)	48	52	51	49	46	49
乾燥時間テスト (秒)	2	1	40	15	2	40
画像品質テスト a)	○	○	○	×	○	○
画像品質テスト b)	○	○	○	×	○	○
耐摩耗性テスト	○	○	×	△	○	×
耐目詰まり性テ スト	○	○	○	○	×	○

## インク保存安定性

テスト

○ ○ ○ ○ × ○

【0052】(実施例3) Microjet Black CW-1(オリエント社製)を遠心分離処理(800r.p.m.、20分)した後、 $5\text{ }\mu\text{m}$ フィルター、次い

で $2\text{ }\mu\text{m}$ フィルターにより加圧ろ過し、顔料分散液(カーボン濃度15.7wt%)を得た。

上記カーボンブラック分散液

トリエチレングリコールモノブチルエーテル

(S.P.値:約10、 $\gamma=34\text{ mN/m}$ )

プロピレングリコール(S.P.値:約16)

サーフィノール440(HLB約6)

尿素

純水

【0053】上記の各成分を十分混合し、 $1\text{ }\mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子数は、それぞれ、 $2.6\text{ mPa s}$ 、 $29\text{ mN/m}$ 、 $0.09\text{ S/m}$ 、 $24\text{ nm}$ 、 $1.9$ 、 $1.1\times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $51\text{ ng}$ であった。乾燥時間は3秒、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、耐目詰

## 25重量部

4重量部

10重量部

0.3重量部

3重量部

57.7重量部

まり性テスト及びインク保存安定性テストの結果は、すべて○であった。

【0054】(実施例4) Cab-o-jet-300(キャボット社製)を、超音波ホモジナイザーで30分処理した後、水で10%濃度に希釈し、遠心分離処理(7000r.p.m.、20分)して顔料分散液(カーボン濃度8.8%)を得た。

50重量部

10重量部

5重量部

5重量部

30重量部

すべて○であった。

【0056】(実施例5)カーボンブラック(Raven 5750)を、次亜塩素酸Naで表面酸化処理した後、脱塩後pH7.5に調整し、純水を溶媒として、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。分散後、遠心分離処理(7000r.p.m.、20分)して顔料分散液(カーボン濃度11%)を得た。

40重量部

10重量部

8重量部

0.3重量部

41.7重量部

あつた。

【0058】(実施例6)カーボンブラック(三菱MA-100)に対し、スチレンスルホン酸Naをグラフトポリマー処理した後、純水を溶媒として超音波ホモジナイザーを用いて分散し、その後、遠心分離処理(8000r.p.m.、40分)して顔料分散液(カーボン濃度7.8wt%)を得た。

60重量部

【0055】上記の各成分を十分混合し、 $1\text{ }\mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子数は、それぞれ、 $2.5\text{ mPa s}$ 、 $33\text{ mN/m}$ 、 $0.18\text{ S/m}$ 、 $25\text{ nm}$ 、 $2.1$ 、 $1.6\times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $49\text{ ng}$ であった。乾燥時間は1.5秒、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、耐目詰

まり性テスト及びインク保存安定性テストの結果は

上記顔料分散液

トリエチレングリコール(S.P.値:約14)

プロピレングリコールモノプロピルエーテル

(S.P.値:約11、 $\gamma=26\text{ mN/m}$ )

ポリオキシエチレンアルキルエーテル

純水

【0057】上記の各成分を十分混合し、 $1\text{ }\mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子数は、それぞれ、 $2.5\text{ mPa s}$ 、 $36\text{ mN/m}$ 、 $0.17\text{ S/m}$ 、 $59\text{ nm}$ 、 $2.1$ 、 $2.8\times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $47\text{ ng}$ であった。乾燥時間は2秒、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、耐目詰

まり性テスト及びインク保存安定性テストの結果は○で

上記顔料分散液

チオジエタノール	20重量部
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー	0.1重量部
ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル	
(S.P. 値: 約10, $\gamma = 29 \text{ mN/m}$ )	3重量部

純水

【0059】上記の各成分を十分混合し、 $1 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $0.5 \mu\text{m}$ の粒子数は、それぞれ、 $2.6 \text{ mPa s}$ 、 $3.3 \text{ mN/m}$ 、 $0.15 \text{ S/m}$ 、 $47 \text{ nm}$ 、 $2.4, 2.4 \times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $53 \text{ ng}$ であった。乾燥時間は1秒、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、耐目詰まり性テスト、及びインク保存安定性テストの結果はすべて○であった。

上記顔料分散液

トリメチロールプロパン	5重量部
グリセリン (S.P. 値: 約20)	15重量部
プロピレングリコールモノブチルエーテル	5重量部
(S.P. 値: 約10.5, $\gamma = 26 \text{ mN/m}$ )	
ポリオキシエチレンパーカルオロアルキルエーテル	0.01重量部

(HLB約13)

純水

【0061】上記の各成分を十分混合し、 $1 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $0.5 \mu\text{m}$ の粒子数は、それぞれ、 $3.3 \text{ mPa s}$ 、 $2.3 \text{ mN/m}$ 、 $0.14 \text{ S/m}$ 、 $44 \text{ nm}$ 、 $2.3, 1.7 \times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $44 \text{ ng}$ であった。乾燥時間は2秒、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、耐目詰まり性テスト及びインク保存安定性テストの結果は、すべて○であった。

## 【実施例8】

実施例2で用いた顔料分散液	30重量部
1,5-ペンタンジオール (S.P. 値: 約12.5)	10重量部
ジプロピレングリコールモノエチルエーテル	
(S.P. 値: 約10.5, $\gamma = 28 \text{ mN/m}$ )	8重量部
イソプロピルアルコール	3重量部
シリコーンポリオキシエチレン付加物 (HLB約7)	0.1重量部
ポリオキシエチレンオレイルエーテル (HLB約12)	0.3重量部
純水	48.6重量部

【0063】上記の各成分を十分混合し、 $1 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $0.5 \mu\text{m}$ の粒子数は、それぞれ、 $3.0 \text{ mPa s}$ 、 $3.3 \text{ mN/m}$ 、 $0.16 \text{ S/m}$ 、 $40 \text{ nm}$ 、 $2.4, 1.3 \times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $31 \text{ ng}$ であった。ま

## 【実施例9】

実施例1で用いた顔料分散液	50重量部
ジプロピレングリコール (S.P. 値: 約13)	15重量部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	
(S.P. 値: 約10.5, $\gamma = 34 \text{ mN/m}$ )	5重量部
安息香酸Na	0.5重量部
スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸エマルション (平均分子量12000、酸価約20)	1.0重量部
純水	28.5重量部

【0060】(実施例7) プラズマ処理を行ったカーボンブラック (Special Bk 4A) を、カーボン濃度が20%となるように、水を溶媒として、高圧ホモナイザーを用い分散させた後、遠心分離処理 (7000r.p.m.、30分) して、顔料分散液 (カーボン濃度15.6wt%)を得た。

5重量部
15重量部
5重量部
5重量部
0.01重量部
70重量部

$7 \times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $44 \text{ ng}$ であった。乾燥時間は2秒、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、耐目詰まり性テスト及びインク保存安定性テストの結果は、すべて○であった。

## 【0062】

30重量部
10重量部
8重量部
3重量部
0.1重量部
0.3重量部
48.6重量部

た、乾燥時間は4秒、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、耐目詰まり性テスト及びインク保存安定性テストの結果は○であった。なお、ドロップ量は、600dpiの試作ヘッドを用い、実施例1と同じ条件で吐出量を測定した。

## 【0064】

【0065】上記の各成分を十分混合し、 $1 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $>0.5 \mu\text{m}$ の粒子数は、 $3.2 \text{ mPa s}$ 、 $36 \text{ mN/m}$ 、 $3.2 \text{ mPa s}$ 、 $O.22 \text{ S/m}$ 、 $40 \text{ nm}$ 、 $2.4 \times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $31 \text{ ng}$ であった。

(実施例10)

実施例3で用いた顔料分散液	30重量部
グルコース	10重量部
1,5-ペンタンジオール (S.P.値: 約12.5)	10重量部
ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル (S.P.値: 約10.5, $\gamma = 28 \text{ mN/m}$ )	12重量部
サーフィノール104	0.1重量部
N-(2-アセトアミド)イミノ二酢酸	0.5重量部
LiOH	0.1重量部
純水	37.3重量部

【0067】上記の各成分を十分混合し、 $1 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $>0.5 \mu\text{m}$ の粒子数は、 $3.4 \text{ mPa s}$ 、 $30 \text{ mN/m}$ 、 $0.22 \text{ S/m}$ 、 $25 \text{ nm}$ 、 $2.1 \times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $45 \text{ ng}$ であった。乾燥時間は1s、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、及び耐目詰まり性テストの結果は○で、インク保存安定性テストの結果

上記顔料分散液	25重量部
グリセリン (S.P.値: 約20)	15重量部
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル (S.P.値: 約10, $\gamma = 29 \text{ mN/m}$ )	5重量部
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー (HLB約10)	0.3重量部
PROXEL GXL	0.03重量部
純水	53.7重量部

【0069】上記の各成分を十分混合し、 $2 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $>0.5 \mu\text{m}$ の粒子数は、 $2.8 \text{ mPa s}$ 、 $32 \text{ mN/m}$ 、 $0.22 \text{ S/m}$ 、 $87 \text{ nm}$ 、 $2.4 \times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $46 \text{ ng}$ であった。乾燥時間は1.5秒、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、耐目詰まり性テストの結果は○で、インク保存安定性テストの結果は△であった。

【0070】(実施例12) 実施例11の遠心分離処理及び活性炭吸着処理工程を行わないこと以外は、実施例

(比較例5)

実施例1で用いた顔料分散液	50重量部
ジエチレングリコール	15重量部
テトラエチレングリコールモノメチルエーテル (S.P.値: 約10.5, $\gamma = 50 \text{ mN/m}$ )	5重量部
チオ尿素	5重量部
純水	25重量部

また乾燥時間は1.5秒、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、耐目詰まり性テスト、及びインク保存安定性テストの結果は○であった。なお、ドロップ量は、 $600 \text{ d.p.i}$ の試作ヘッドを用い、実施例1と同じ条件で吐出量を測定した。

【0066】

は△であった。

【0068】(実施例11) プラズマ処理フタロシアニン顔料を、顔料濃度20%になるように水を溶媒として、高圧ホモジナイザーを用い分散させた後、遠心分離処理( $7000 \text{ r.p.m.}$ 、30分)し、活性炭吸着処理を行い、その後 $5 \mu\text{m}$ フィルターでろ過し、顔料分散液(フタロシアニン顔料濃度14.7%)を得た。

11と同じ組成及び方法によりインクを調製した。インクの粘度は $2.8 \text{ mPa s}$ 、表面張力は $32 \text{ mN/m}$ 、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $>0.5 \mu\text{m}$ の粒子数はそれぞれ、 $0.24 \text{ S/m}$ 、 $110 \text{ nm}$ 、 $3.2 \times 10^{10}$ 個で、Fe及びMgの含有量はそれぞれ、 $15 \text{ ppm}$ 、 $10 \text{ ppm}$ 、ドロップ量は $46 \text{ ng}$ であった。乾燥時間は1.5秒で、画像品質テストの結果は○、耐摩擦性テスト、インク保存安定性テスト及び耐目詰まり性テストの結果は△であった。

【0071】

【0072】上記の各成分を十分混合し、 $1 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度は $2.7 \text{ mPa s}$ 、表面張力は $47 \text{ mN/m}$ 、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $>0.5 \mu\text{m}$ の粒子数は、それぞれ、 $0.14 \text{ S/m}$ 、 $28 \text{ nm}$ 、 $1.9$ 、 $0.$

## (比較例6)

実施例2で用いた顔料分散液  
ジエチレングリコール  
プロピレングリコールモノブチルエーテル  
(S.P. 値: 約10.5,  $\gamma = 26 \text{ mN/m}$ )  
純水

上記の各成分を十分混合し、 $1 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $>0.5 \mu\text{m}$ の粒子数は、それぞれ、 $3.2 \text{ mPa s}$ 、 $33 \text{ mN/m}$ 、 $0.16 \text{ S/m}$ 、 $44 \text{ nm}$ 、 $2.8$ 、 $7.5 \times 10^{10}$ 個

## (実施例13)

実施例4で用いた顔料分散液  
1, 2, 6-ヘキサントリオール (S.P. 値: 約15)  
エチレングリコールモノプロピルエーテル  
(S.P. 値: 約11,  $\gamma = 32 \text{ mN/m}$ )  
オキシエチレンオレイルエーテル (HLB 約10)  
純水

【0075】上記の各成分を十分混合し、 $1 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。インクの粘度、表面張力、導電率、数平均分散粒径、粒度分布、及び $>0.5 \mu\text{m}$ の粒子数は、 $2.5 \text{ mPa s}$ 、 $39 \text{ mN/m}$ 、 $0.13 \text{ S/m}$ 、 $20 \text{ nm}$ 、 $2.1$ 、 $1.2 \times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $27 \text{ ng}$ であった。なお、ドロップ量は、 $600 \text{ dpi}$ の試作ヘッドを用い、実施例1と同じ条件で吐出量なお、ドロップ量を測定した。評価用に試作したメインパルス、プレパルス、及びプレパルス

## ・シャンインク

Project Fast Cyan. 2 : ZENECA社製  
ブチルカルビトール  
チオジエタノール  
純水

上記の各成分を十分混合溶解し、 $0.45 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。

## 【0077】・マゼンタインク

Project Fast Cyan. 2 : ZENECA社製の代わりに、Project Fast Magenta 2を用いたこと以外は、同じ組成で各成分を十分混合溶解し、 $0.45 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、インクを調製した。

## ・イエローインク

Project Fast Cyan. 2 : ZENECA社製の代わりに、Project Fast Yellow 2を用いたこと以外は、同じ組成で各成分を十分混合溶解し、 $0.45 \mu\text{m}$ フィルターで加圧ろ過し、イン

$8 \times 10^{10}$ 個で、ドロップ量は $53 \text{ ng}$ であった。画像品質テスト、耐目詰まり性テスト、インク保存安定性テストの結果は○であったが、乾燥時間は30秒、耐摩擦性テストの結果は×であった。

## 【0073】

## 35重量部

## 5重量部

## 20重量部

## 40重量部

で、ドロップ量は $48 \text{ ng}$ であった。乾燥時間は1秒、耐摩擦性テスト、耐目詰まり性テストの結果は○であったが、画像品質テスト、インク保存安定性テストの結果は×であった。

## 【0074】

## 50重量部

## 10重量部

## 10重量部

## 0.2重量部

## 29.8重量部

とメインパルスとの間の休止期間とで構成される駆動信号を印加することにより、1個の液滴を形成する方法を採用した、解像度 $600 \text{ dpi}$ のサーマルインクジェットプリンタを用いて、画像品質テスト、耐摩擦性テスト、耐目詰まり性テスト、乾燥時間テスト、及びインク保存安定性テストを実施した。乾燥時間は4秒でその他のテスト結果はすべて○であった。

【0076】(実施例14) 下記組成のインクを調製した。

## 4重量部

## 5重量部

## 15重量部

## 76重量部

クを調製した。

## 【0078】(試験例2)

## (12)重ね画像品質テスト

実施例1のインク、並びに実施例14で得られたシャンインク、マゼンタインク及びイエローインクを用いて、下記の評価を実施した。

【0079】評価用に試作した解像度 $400 \text{ dpi}$ のサーマルインクジェットプリンタを用いて、代表的な普通紙としてFX-L紙(富士ゼロックス社製)を用い、その紙上に、カラー背景部に対する黒色 $1 \text{ dot}$ ライン及び各色が隣接するソリッド画像パターンの印字テストを行った。評価項目として、ラインの滲み、ソリッド画像隣接部の均一性を調べ、評価は下記の基準で行った。

## 【0080】 a) ライン滲み

- ・・・・・滲みなし
- △・・・・・滲みわずかにあり
- ×・・・・・多くの部分でヒゲ状の滲みあり
- b) ソリッド均一性
- ・・・・・乱れなし

## ・ 固着剤A

- スチレンーマレイン酸L i 共重合体
- エチレングリコール
- ポリオキシエチレンオレイルエーテル
- イソプロピルアルコール
- 純水

評価用に試作した解像度400 d.p.i のサーマルインクジェットプリンタを用い、代表的な普通紙としてFX-L紙（富士ゼロックス社製）を用い、その紙上に、固着剤Aを吐出後、5秒以内に実施例1のインクを重ね印字させ、上記（9）の画像品質テストを実施した。画像品質テストの結果は○で、実施例1よりも高い画像濃度を示した。

【0082】 (試験例4) 実施例2のインク及び下記組成の固着剤を用いて、下記の評価を実施した。

## ・ 固着剤B

- |             |       |
|-------------|-------|
| 塩化ベンザルコニウム  | 1重量部  |
| ポリアリルアミン塩酸塩 | 5重量部  |
| グリセリン       | 15重量部 |
| 純水          | 79重量部 |

試験例3と同様の画像品質テストを実施した。画像品質テストの結果は○で、実施例2よりも高い画像濃度を示

△・・・・・わずかに乱れあり

×・・・・・ガタガタで滑らかさに欠ける

以上a)、b)の評価結果は、いずれのインクについても○であった。

【0081】 (試験例3) 実施例1のインク及び下記組成の固着剤を用いて、下記の評価を実施した。

- |         |
|---------|
| 5重量部    |
| 15重量部   |
| 0.2重量部  |
| 3重量部    |
| 76.8重量部 |

した。

【0083】 (試験例5) 実施例1のインクを用いて、下記の評価を実施した。評価用に試作した800 d.p.i のインクジェットプリンタを用いたこと以外は、試験例1の(6)及び(7)と同様に、1ドロップ当たりの吐出量、乾燥時間を求めた。また、同じプリンタを用い、代表的な普通紙として、FX-L紙（富士ゼロックス社製）上に8ポイントの文字を印字した。1ドロップ当たりの吐出量は13ng、乾燥時間は1秒、文字品位は試験例1の(8)で用いたプリンタで印字したときに比べて優れていた。

## 【0084】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用インクは、普通紙上における乾燥が速く、印字品質、耐水性／耐擦過性及び長期保存安定性が優れており、しかも、目詰まり等が起こることもない。

## INK FOR INK JET RECORDING AND INK JET RECORDING METHOD

Patent Number:  US2002002930  
Publication date: 2002-01-10  
Inventor(s): YAMASHITA YOSHIRO (JP); HASHIMOTO KEN (JP); INOUE HIROSHI (JP)  
Applicant(s): FUJI XEROX CO LTD (US)  
Requested Patent:  JP11228898  
Application Number: US19990250181 19990216  
Priority Number(s): JP19980051383 19980217  
IPC Classification: C09D11/00  
EC Classification: C09D11/00C2B  
Equivalents:  US6375728

### Abstract

Disclosed is an ink for ink jet recording comprising water, a pigment that is self-dispersible-in-water, and a water-soluble organic solvent, wherein said ink for ink jet recording contains a water-soluble organic compound having an S.P. value of 12 or less and a surface tension at 25 C. of less than 40 mN/m in an amount of from 3.0 to 15.0 wt % based on the entire weight of the ink. Also, disclosed are a method for producing the ink and an ink jet recording method by using the ink

Data supplied from the esp@cenet database - I2

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228898

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

---

1)Int.CI.

C09D 11/02

B41J 2/01

---

1)Application number : 10-051383

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

2)Date of filing : 17.02.1998

(72)Inventor : YAMASHITA YOSHIRO

INOUE HIROSHI

HASHIMOTO TAKESHI

---

## 4) INK FOR INK JET RECORDING AND INK JET RECORDING

### 7)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject ink rapidly drying on a regular paper, capable of providing excellent print quality, water-resistance/abrasion resistance and long term preservation stability, and hardly using plugging or the like by including water, a pigment self-dispersable in the water, a water-soluble organic solvent and a specific water-soluble organic compound in a specified amount.

SOLUTION: The objective ink comprises water, a pigment self-dispersible in the water, preferably having 15–100 nm number average dispersing particle diameter and ≤3.5 dispersion particle size distribution (e.g. carbon black such as Mitsubishi No.25), a water-soluble organic solvent and 3.0–15.0 wt.% water-soluble organic compound having ≤12 S.P. value and <40 mN/m surface tension [preferably, a compound of the formula R-O-XnH [R is a 1–10 alkyl or the like; X is oxyethylene or the like; (n) is 1–8], having <400 molecular weight and ≥8 S.P. value].

---

### GAL STATUS

[date of request for examination] 18.12.2002

[date of sending the examiner's decision of rejection]

[ind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[date of final disposal for application]

[patent number]

[date of registration]

[number of appeal against examiner's decision of rejection]

[date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[date of extinction of right]

## NOTICES \*

pan Patent Office is not responsible for any  
mages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## AIMS

claim(s)]

claim 1] surface tension [ in / 25 degrees C / value / S.P. / on the ink for ink-jet record which contains the pigment and water-soluble organic solvent in which self-distribution is possible in water and water, and / in 12 or less ] -- the water-soluble organic compound of less than 40 mN/m -- the total weight of ink -- being based -- 3.0wt% - 15.0wt% -- the ink : ink-jet record characterized by containing

claim 2] Ink for ink-jet record according to claim 1 in which the drying time at the time of usually printing the solid structure of 100% of rates of picture area in the paper is characterized by being less than 5 seconds.

claim 3] Ink for ink-jet record according to claim 1 in which the diameter of number-average part granule application a pigment in which self-distribution in water is possible is characterized by being 15nm - 100nm.

claim 4] Ink for ink-jet record according to claim 1 in which the distributed particle size distribution of a pigment in which self-distribution in water is possible are characterized by being 3.5 or less.

claim 5] Ink for ink-jet record according to claim 1 in which the particle number which has a particle diameter exceeding 0.5 micrometers contained in ink is characterized by being three or less 6x10<sup>10</sup> pieces / dm.

claim 6] Ink for ink-jet record according to claim 1 in which molecular weight of a water-soluble organic compound is characterized by being less than 400.

claim 7] Ink for ink-jet record according to claim 1 in which the S.P. value of a water-soluble organic compound is characterized by being eight or more.

claim 8] Ink for ink-jet record according to claim 1 characterized by a water-soluble organic compound being a compound shown by R-O-XnH (the functional group chosen from the group which consists of the alkyl, ARUKENIRU, alkynyl, the phenyl, alkylphenyl, and cycloalkyl of R:C1-C8, X:oxygenethylene or oxypropylene, integer of n=1-8).

claim 9] Ink for ink-jet record according to claim 1 in which surface tension of ink is characterized by being 20 mN/m - 0 mN/m.

claim 10] Ink for ink-jet record according to claim 1 in which viscosity of ink is characterized by being 1.8mPas - 3mPas.

claim 11] Ink for ink-jet record according to claim 1 in which the conductivity of ink is characterized by being 0.03 n - 0.4 S/m.

claim 12] The manufacture method of the ink for ink-jet record characterized by including the process which distributes underwater the pigment in which self-distribution in water is possible using an ultrasonic homogenizer or a high-pressure homogenizer, and the process with which surface tension [ in / 25 degrees C / value / S.P. / the dispersed pigment, water, the water-soluble organic solvent, and / in 12 or less ] mixes the water-soluble organic compound of less than 40 mN/m.

claim 13] The manufacture method of the ink for ink-jet record according to claim 12 characterized by including the fine and rough particle removal process by centrifugal separation.

claim 14] Claims 1-11 are the ink-jet record methods characterized by making the ink of a publication breathe out from orifice according to a record signal, and recording on a recorded material either.

claim 15] The ink-jet record method according to claim 14 characterized by making heat energy act on ink and making it breathe out.

claim 16] The ink-jet record method according to claim 14 characterized by impressing two or more pulses and making the drop of one ink form and breathe out.

claim 17] The ink-jet record method according to claim 14 characterized by including the process which mixes the heated-out ink and a binder on a recorded material.

claim 18] The ink-jet record method according to claim 14 that discharge quantity per 1 drops is characterized by 1 or more ngs being 20 or less ng.

ranslation done.]

## NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
changes caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## TAILED DESCRIPTION

## Detailed Description of the Invention]

[01]

The technical field to which invention belongs] this invention relates to the ink for ink-jet record used for the recording devices (a printer, a copying machine, facsimile, a word processor, plotter, etc.) of an ink-jet method, its manufacture method, and the ink-jet record method using it.

[02]

Description of the Prior Art] A liquid or melting dry ink is breathed out from a nozzle, a slit, a porosity film, etc., the so-called recording device of the ink-jet method which records on recorded materials, such as paper, cloth, and a film, is well known, and since it has advantages, such as cheapness and calm nature, various examination is performed. In recent years, not only the black monochrome printer by which the so-called good qualities of printed character, such as a report and a copy paper, are obtained but many products which can perform full color record are usually marketed in the market, and it came to occupy a big position in the field of the recording device.

[03] The ink used by the ink-jet recording device usually mainly consists of a solvent, color material, and an additive. When the ink for ink-jet record, the blot in (1) paper, high resolution without a fogging, and a picture uniform at high concentration are acquired, (2) The blinding at the nose of cap of a nozzle by ink dryness does not occur, but there is a demand characteristics, like that regurgitation responsibility and regurgitation stability are always good, that the robustness of that the drying property of the ink in the paper is good and (3) (4) picture is good, and (5) mothball stability is good.

[04] Various measures are provided as a remedy for filling such demand characteristics. For example, the drying property of the ink in the paper of the above (3) is important in order to raise the speed of a recording device or to prevent the color mixture blot at the time of performing color printing, the high solvent of permeability or volatility is used, or the improvement by adding a surfactant etc. has been made conventionally.

[05] Moreover, about the robustness of the picture of the above (4), many ink which has improved water resistance is realized by using a pigment instead of a color as a color material (JP,56-147869,A, JP,2-255875,A, U.S. Pat. No. 35698 specification, etc.). However, although water resistance improves when pigment ink is used, there is a fault that scratch-proof nature is inferior compared with color ink. Furthermore, when pigment ink is used, there is also a problem of becoming what is generally inferior compared with color ink about the mothball stability of the above (5).

[06] The method of oxidizing carbon black is indicated by the method to which a carbon black front face is made to carry out the polymerization of the water-soluble monomer etc., and JP,8-3498,A at the method of carrying out azo coupling of the substituent which contains a water solubilization machine in carbon black to for example, a U.S. Pat. No. 5571311 specification as a method of solving the problem at the time of using a pigment, and JP,8-81646,A. However, mothball stability is good, a drying property in the paper is usually quick, a good quality of printed character is obtained, and the ink for ink-jet record which was moreover excellent in water resistance / scratch-proof nature is not found out.

[07]

Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the technical problem of such a Prior art is solved, mothball stability is good, a drying property in the paper is usually quick, a good quality of printed character is obtained, and the purpose of this invention aims at offering the ink which was moreover excellent in water resistance / scratch-proof nature.

[08]

Means for Solving the Problem] the water-soluble organic compound whose surface tension [ in / 25 degrees C / on the ink for ink-jet record containing the pigment which this invention persons can self-distribute in water, the water-soluble organic solvent, and water, and / in an S.P. value ] is less than 40 mN/m or less in 12 -- the total weight of ink -- being

sed -- 3.0 - 15.0wt% -- by containing, it found out that the above-mentioned purpose could be attained and this invention was completed.

009] Namely, this invention is set in the ink for ink-jet record which contains the pigment and water-soluble organic solvent in which self-distribution is possible in water and water. S. Surface tension [ in / 25 degrees C / in P. value ] or less by 12 the water-soluble organic compound of less than 40 mN/m the total weight of ink -- being based -- 3.0 - .0wt% -- the pigment in which self-distribution in the ink for ink-jet record and water which are characterized by containing is possible with the process underwater distributed using an ultrasonic homogenizer or a high-pressure homogenizer. The manufacture method of the ink for ink-jet record characterized by the dispersed pigment, water, the water-soluble organic solvent, and an S.P. value including the process with which the surface tension in 25 degrees C less than the water-soluble organic compound of less than 40 mN/m or less by 12, And the aforementioned ink is made to bathe out from an orifice according to a record signal, and it consists of the ink-jet record method characterized byording on a recorded material.

010] Hereafter, this invention is explained in detail. Even if "the pigment in which self-distribution in water is ssible" used in this invention does not have existence of a dispersant in the front face including many solubilization machines to water, it is a pigment distributed stably. In order to be "the pigment in which self-distribution in water is ssible" of this invention Distributed equipments, such as an ultrasonic homogenizer, a nano mizer, a Micro fluidizer, a ball mill, are used. When the pigment concentration of a supernatant is measured after having made water tribute a pigment, without using a dispersant so that it may become concentration (water 95wt%/pigment 5wt%), measuring initial pigment concentration and leaving dispersion liquid with a glass bottle after that on the 1st, the gment concentration should just be 98% or more of initial concentration.

011] "The pigment in which self-distribution in water is possible" of this invention can be manufactured by forming surface-treatment processing of acid-base processing, coupling-agent processing, polymer graft processing, isma treatment, or oxidization/reduction processing to the usual pigment. By performing such surface treatment, more ubilization machines to water than the usual pigment come to be included, and self-distribution is attained. As a usual gment to which surface-treatment processing is performed Raven 5250 Raven 3500 Raven 5750 Raven 1080 Regal OR, Mogul L, Monarch 1000 Color Black FW2, Black Pearl L, Printex V, Special Bk Although the carbon black of and Mitsubishi No.25 grade can be mentioned as a desirable example C. I. Pigment Blue1 and C.I. Pigment Blue 3 1 C.I. Pigment Blue 15 C.I. Pigment Blue 15-3, C.I. Pigment Blue 16 C.I. Pigment Blue The cyano pigment of the th grade, C. I. Pigment Red 5 and C.I. Pigment Red12 and C.I. Pigment Red 48 and C.I. Pigment Red 112 and C.I. gment Red 122 C.I. Pigment Red 146 C.I. Pigment Red 168 C.I. Pigment Red The Magenta pigment of the 202nd ide, C. I. Pigment Yellow 1 C.I. Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3 C.I. Pigment Yellow 13 C.I. Pigment llow 16 C.I. Pigment Yellow 73 C.I. Pigment Yellow 83 C.I. Pigment Yellow 98 C.I. Pigment Yellow 114 C.I. gment Yellow 128 C.I. PigmentYellow The color pigment of the 154th grade It can use.

012] Moreover, "the pigment in which self-distribution in water is possible" of this invention can also use for mmercial water the pigment in which self-distribution is possible as it is. As an example of the pigment of such rketting, they are Cab-o-jet -200, Cab-o-jet -300, IJX-55 (above, Cabot Corp. make), and Microjet. Black CW-1 rient chemistry company make) etc. is mentioned.

013] Although the solubilization machines to the water contained in the pigment in which self-distribution in water is ssible may be Nonion nature, cation nature, and anionic any, a sulfonic acid, a carboxylic acid, a hydroxyl group, its phosphoric acid, etc. are mainly desirable. Although it can use also in the state of a free acid as it is in the case of a fonic acid, a carboxylic acid, and a phosphoric acid, it does not matter even if it forms the salt. When the salt is med, as for the counter ion of an acid, generally, it is desirable that they are Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH4<sup>+</sup>, and an organic ine.

014] this invention -- setting -- the content of the pigment in which self-distribution in water is possible -- a total ink light -- being based -- desirable -- 0.1 - 20wt% -- more -- desirable -- 0.5 - 15wt% It is 1 - 10wt% especially ferably. If the content of a pigment exceeds 20wt(s)% , it will become easy to produce the blinding in the nose of cam a nozzle. Sufficient concentration will not be obtained if a content becomes less than [ 0.1wt% ].

015] Moreover, as for the diameter of number-average part granule application in the ink of the pigment in which self-distribution in water is possible, it is especially desirable the range of 15nm - 100nm and that it is the range of 15nm - nm. If the diameter of number-average part granule application is in this range, it will be hard to produce blinding and ll become the thing excellent also in preservation stability. If the diameter of number-average part granule application set to less than 15nm, probably because the surface area per particle unit volume will become large and the touch area een particles will become easy to become large in ink, ink viscosity becomes high and tends to produce blinding. the contrary, if a mean particle diameter exceeds 100nm, distribution will tend to become unstable and the llation which leads to condensation and sedimentation of a pigment will be seen.

J16] Moreover, as for especially the distributed particle size distribution (ratio to the diameter of number-average particle application of volume mean-dispersion particle size) of a pigment in which self-distribution in water is possible, it is [ 3.5 or less ] desirable that it is 2.5 or less. When distributed particle size distribution exceed 3.5, even if the diameter of number-average particle granule application is in the above-mentioned range, there is an inclination which comes easy to cause condensation and sedimentation by using some big particulate materials as a nucleus. "used in this invention -- S. -- P. value -- 12 or less -- surface tension -- water-soluble organic compound" of less than 40 mN/m - the total weight of ink -- being based -- 3.0wt% - 15.0wt% -- the value of distributed particle size distribution can be made or less into 3.5 by containing

J17] Furthermore, when using the ink-jet recording method characterized by making ink breathe out by operation of heat energy, in order to suppress the burn on a heater, it is desirable <=6x10<sup>10</sup> piece / dm<sup>3</sup>, and to set especially to >3x10<sup>10</sup> piece / dm<sup>3</sup> the particle-diameter >0.5micrometer particle number contained in ink. Particle-diameter > In order to make a 0.5-micrometer particle number into the above-mentioned range, in manufacture of ink, it is desirable to use in the big and rough particle removal process by centrifugal separation or filtration. If the particle-diameter >0.5micrometer particle number contained in ink exceeds 6x10<sup>10</sup> pieces / dm<sup>3</sup>, it may become the cause of blinding or filamentation of a pigment may arise during preservation, or the burn on a heater is accelerated and the fall of the amount of drops may arise. If a lot of surfactants are added in order to bring the drying time forward, although a particle number will tend to increase by the usual pigment-content powder system, it becomes possible to suppress a >0.5micrometer particle number by using the pigment in which self-distribution is possible.

J18] An S.P. value (Solubility Parameter) is 12 or less thing, and, as for the water-soluble organic compound used in this invention, it is desirable especially that they are or less 12 eight or more things. S.P. The drying time will become long if a value exceeds 12. Moreover, if an S.P. value becomes less than eight, it will become easy for the solubility to deteriorate. Moreover, the surface tension in 25 degrees C is the thing of less than 40 mN/m, and, as for the water-soluble organic compound used in this invention, it is desirable especially that it is 20 or more mN/m the thing of less than 40 mN/m. If surface tension becomes 40 or more mN/m, the wettability to a recorded material will become bad and either a drying property nor abrasion resistance will be improved. Moreover, since it gets wet too much to record material when it comes to less than 20 mN/m, it becomes easy to produce a blot and a strike-through. Moreover, less than 400 thing has [ the water-soluble organic compound used in this invention ] desirable molecular weight. If molecular weight becomes 400 or more, since the blinding nature of a nozzle will become bad, it is not desirable.

J19] The compound which has the structure shown by R-O-XnH (the functional group chosen from the group which consists of the alkyl, ARUKENIRU, the alkynyl, the phenyl, alkylphenyl, and cycloalkyl of R:C1-C8, X:oxyethylene or oxypropylene, integer of n=1-8) from the point of pigment-content powder stability as a water-soluble organic compound which satisfies these requirements is desirable. Moreover, it is desirable in the above-mentioned formula that R is C3-C6 and n is especially the integer of 1-6. As an example of the compound which has the structure shown by the above-mentioned formula An ethylene glycol monobutyl ether, the ethylene glycol monopropyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, the diethylene-glycol monochromic hexyl ether, The diethylene-glycol monopropyl ether, the propylene-glycol monopropyl ether, The dipropylene-glycol monobutyl ether, the propylene-glycol monobutyl ether, The propylene-glycol monopropyl ether, the triethylene-glycol monobutyl ether, a diethylene-glycol monochromic phenyl ether, etc. are mentioned. Also in these, the diethylene-glycol monobutyl ether, the diethylene-glycol monochromic xylyl ether, the propylene-glycol monobutyl ether, and the triethylene-glycol monobutyl ether are desirable.

J20] such [ the ink for ink-jet record of this invention ] a water-soluble organic compound -- the total weight of ink -- being based -- 3.0wt% - 15.0wt% -- desirable -- 3.0wt(s)% - 10.0wt% -- it contains If a content becomes less than 10wt% ], the pass-through effect will seldom be discovered and a rate of drying will fall. On the contrary, if 15.0wt% exceeded, the obstacle that become or the distributed stability of the pigment in which self-distribution is possible is to water by too much osmosis that it is easy to produce a blot will arise.

J21] The water-soluble organic solvent used in this invention Although it will not be limited especially if it is used in order to prevent evaporation of water in ink-jet ink For example, ethylene glycol, a diethylene glycol, a propylene glycol, A polyethylene glycol, a triethylene glycol, a glycerol, a trimethylol propane, Polyhydric alcohol, such as 1, 2, 6-hexane triol, 1,5-pentanediol, and a dipropylene glycol Saccharides, such as a glucose, a fructose, a galactose, a mannose, and a xylose, Thiodiethanol, 2-mercaptopropanoic acid, a thio glycerol, Nitrogen-containing solvents, such as sulfur-containing solvents, such as a sulfolane and dimethyl sulfoxide, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, a cyclohexyl pyrrolidone, a monoethanolamine, a triethanolamine, and a diethanolamine, can be used. Also in these, ethylene glycol, diethylene glycol, a propylene glycol, a glycerol, thiodiethanol, a sulfolane, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, etc. are desirable. Moreover, even if it uses these independently, they may mix and use two or more sorts. As for especially the content of the water-soluble organic solvent, based on the total weight of ink, it is desirable to consider as about 3 wt(s)% - 50wt% about 1 wt% - 60wt%. If 60wt(s)% is exceeded, ink viscosity will rise and \*\*\* stability and

\*\* responsibility will fall. Moreover, when it comes to less than [ 1wt% ], suppressing [ of evaporation of water ] is sy to become inadequate, and it becomes easy to start blinding.

022] although especially the water used in this invention is not limited -- pure water -- desirable -- the total weight of  $\zeta$  -- being based -- 35wt% -- being contained -95wt is desirable If when it comes to less than [ 35wt% ] the distributed ability of the pigment in which self-distribution is possible gets worse in water, or ink viscosity may become high, \*\* stability may fall and 95wt% is exceeded, evaporation tends to increase at the nozzle edge and may produce nding.

023] As a \*\*\*\* stabilizing agent, the ink for ink-jet record of this invention can mix independent or two sorts or more, d can contain a urea, thiourea, an ethylene urea, an ethylenetriourea, methylurea, a dimethyl urea, a methylthio urea, nethyl thiourea, etc. As for especially the content of these \*\*\*\* stabilizing agents, it is desirable to the weight of ink consider as about 1 wt% - 10wt% about 0.5 wt(s)% - 15wt%.

024] Moreover, the ink for ink-jet record of this invention As a surfactant, a Nonion nature activator, for example, lyoxyethylene alkyl phenyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, A sorbitan fatty acid er, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, Polyoxyethylene glycerine fatty acid ester, polyglyceryl fatty acid ester, lyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, a polyoxyethylene sterol, The polyoxyethylene polyoxypropylene ether, lyoxyethylene fatty acid amide, A polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer, a tetramethyl crepe-de-Chine ol, Anionic surface active agents, such as a tetramethyl crepe-de-Chine diol ethyleneoxide addition product, For ample, alkylbenzene sulfonates, an alkylphenyl sulfonate, Alkylnaphthalenesulfonate, a higher-fatty-acid salt, the tate salt of higher-fatty-acid ester, The sulfonate of higher-fatty-acid ester, the sulfate salt of the higher-alcohol ether, d a sulfonate, The formalin condensate of a high-class alkyl sulfo succinic-acid salt and a naphthalene sulfonate, A lystyrene sulfonate salt, a polyacrylate, polyoxyethylene-alkyl-ether phosphate, The others which are an alkyl ether roxylate, an alkyl sulfate, an acrylic-acid-acrylic-ester copolymer, etc., Silicone system surfactants and rfluoroalkyl carboxylates, such as a polysiloxane polyoxyethylene addition product, Biosurfactants, such as fluorine stem surfactants, such as a perfluoroalkyl sulfonate and oxyethylene perfluoro alkyl ether, a SUPIKURISU pole acid, d a rhamnolipid, a lysolecithin, etc. can be contained. Independent or two sorts or more can be mixed and used for ese surfactants.

025] As for HLB of a surfactant, it is desirable that it is the range of 5-25 in consideration of pigment-content powder bility. As for especially the addition of a surfactant, based on the total weight of ink, it is desirable to consider as out 0.005 wt(s)% - 0.5wt% about 0.001 wt(s)% - 1wt%. These surfactants are contributed also on the wiper cleaning position of an ink-jet head.

026] Moreover, the ink for ink-jet record of this invention can contain bases, such as acids, such as a hydrochloric id, a sulfuric acid, a nitric acid, an acetic acid, a citric acid, oxalic acid, a malonic acid, a boric acid, a phosphoric id, phosphorous acid, and a lactic acid, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, and imonia, as a pH regulator, and can contain phosphate, an oxalate, an amine salt, a good buffer, etc. as a buffer. pH of e ink for this ink-jet record -- the preservation stability of ink and a head, and a cartridge -- it is desirable pH 4-12 and be especially referred to as pH 5-11 in consideration of the corrosion of a member

027] Moreover, as a solubilizing agent, polyethyleneimine, polyamine, a polyvinyl pyrrolidone, a polyethylene glycol, cellulose, etc. can be contained as physical-properties regulators, such as an acetamide and a betaine, and it can ntain cyclodextrin, poly cyclodextrin, large annular amines, and crown ethers as a clathrate compound, and the ink for -jet record of this invention contains an antifungal agent, a rust-proofer, a germicide, an antioxidant, a chelating ent, a DENDO reamer, a polymer emulsion, etc., and can carry out the thing of them if needed further.

028] It is characterized by the drying time when the ink for ink-jet record of this invention usually prints the solid cture of 100% of rates of picture area in the paper being less than 5 seconds. The solid picture of 100% of rates of cture area in this invention is a solid picture which has the amount of ink per unit area in the range of 2 - 2.0 mg/cm<sup>2</sup> 2mg [/cm ] abbreviation. surface tension [ in / 12 or less and 25 degrees C / as mentioned above / drying time / this / r less than 5 seconds / in an S.P. value ] -- the water-soluble organic compound of less than 40 mN/m -- 3.0wt(s)% - .0wt% -- it can attain by containing

029] Moreover, as for the steady flow viscosity of the ink for ink-jet record of this invention, it is desirable that it is e range of 1.8mPas - 4.0mPas. 1. Since it becomes easy to move a pigment particle at the same time when it comes to s than 8 mPases it falls from a nozzle and becomes easy to produce omission, it becomes easy to produce ndensation. Moreover, if 4.0mPas(es) are exceeded, the resistance to \*\*\*\*\* will become large.

030] moreover, the conductivity of the ink for ink-jet record of this invention -- 0.03S/m- it is desirable especially that is the range of 0.05 - 0.3 S/m 0.4 S/m If when it comes to less than 0.03 S/m the maceration on the front face of a gment in which self-distribution is possible is inadequate, dispersibility becomes bad and 0.4 S/m is exceeded, the electric double layer of the circumference of a pigment particle will become thin, the distance between particles will

come short, and the dispersibility of a pigment will get worse. Therefore, it is desirable to press down electrolytes other than the pigment in which self-distribution is possible to necessary minimum so that too highly [ ink conductivity ].

031] In addition, since the content of Mg and Fe in ink is in the inclination to which the burn on a heater is made to increase when it increased, and it promotes condensation of a pigment and also the record method of making ink breathing out by operation of heat energy is used, it is desirable to be referred to as less than 5 ppm. removal of Mg and is independent in adsorption by filtration by rinsing, a reverse osmosis membrane/ultrafiltration membrane, etc., use ion exchange resin, activated carbon/zeolite, etc. -- or it can carry out by combining Moreover, what is necessary is it to remove Mg and Fe by the effective and suitable method in the state of each pigment itself / pigment dispersion liquid / ink, in order to mainly mix from a pigment.

032] Hereafter, the manufacture method of the ink for ink-jet record of this invention is explained. In manufacture of ink for ink-jet record of this invention, in order to prevent mixing of the above-mentioned metal, it is desirable to include the process which distributes a pigment to underwater [ by the ultrasonic homogenizer or the high-pressure homogenizer ], without using distributed media. Furthermore, it is desirable to include the process which removes a big and rough particle by centrifugal separation. If the particle-diameter >0.5micrometer particle number contained in ink increases as described above, although the burn on distributed destabilization or a heater will be increased, a big and rough particle is efficiently removable by using the big and rough particle removal process by centrifugal separation. Moreover, in case centrifugal separation work is done, pigment concentration has the lower one effective for big and rough particle removal.

033] Therefore, as for the manufacture method of the ink for ink-jet record of this invention, it is desirable to include process underwater distributed with an ultrasonic homogenizer or a high-pressure homogenizer, without using distributed media for the pigment in which self-distribution in water is possible, the distributed pigment, and the process which mixes the water which is the other materials, the above-mentioned water-soluble organic solvent, the above-mentioned water-soluble organic compound, etc., and it is desirable to include further the process which removes the big and rough particle by centrifugal separation.

034] Hereafter, the ink-jet record method of this invention is explained. The ink-jet record method of this invention is characterized by making the ink for ink-jet record of this invention breathe out from an orifice according to a record signal, and recording on a recorded material. Moreover, if heat energy is made to act on ink and ink is made to breathe out, since the effect of improving the burn on a heater will be acquired, it is desirable. Moreover, the effect which the amount of drops is stabilized and raises the \*\*\*\* stability at the time of being continuation \*\*\*\* is acquired by forming a drop of one ink by two or more pulse impression, and making it breathe out. Furthermore, the effect of quality of ink and a drying-property improvement comes to show up more greatly, so that ink-jet record resolution is made high and it is made small drops printing. 20 or less ngs are desirable still more desirable, and especially the discharge quantity per 1 drops is 15nm or less. Since the specific surface area of drops becomes large, this is presumed to be for a surface effect to show up strongly.

035] Moreover, high resolving, high concentration, and the picture of high fixing can be further acquired by mixing ink for ink-jet record and the binder of this invention on a recorded material. A binder is the material for suppressing migration of the color material in ink, for example, polyvalent metallic salt, an organic amine and its salt, quaternary ammonium salt, cation nature polymer, Nonion nature polymer, anionic polymer, etc. can be used for it. What is necessary is for these binders to be forms, such as solution, and just to apply them to a recorded material simultaneously with ink record before and after ink record. As the method of an application, the method of making breathe out from an orifice according to a signal, and applying to a recorded material is effective and efficient like ink.

036] As mentioned above, in this invention, it sets in the ink for ink-jet record which contains the pigment in which self-distribution is possible in water, the water-soluble organic solvent, and water. (Operation) S. -- surface tension [ in / degrees C / value / P. / in 12 or less ] -- the water-soluble organic compound of less than 40 mN/m -- the weight of ink -- being based -- 3.0 - 15.0wt% -- by containing The ink for ink-jet record whose drying time at the time of usually printing the solid picture of 100% of rates of picture area in the paper is less than 5 seconds can be obtained. The ink for ink-jet record of this invention has a quick drying property in the paper, water resistance and scratch-proof nature are excellent, mothball stability is good, a quality of printed character is also good, and problems, such as blinding, do not arise.

037] The following is presumed although the mechanism of these effects acquired when surface tension [ in / 25 degrees C / in an S.P. value ] adds combining the water-soluble organic compound of less than 40 mN/m or less by 12, a pigment in which self-distribution in water is possible, and is not solved enough. That is, when usual pigment-powder ink is used about the distributed stability of ink, it is made to distribute without making the pigment which is water-insoluble nature condense / sediment by the work of a dispersant which stuck to the pigment. On the

er hand, when the pigment in which self-distribution is possible is used for the water of this invention, self-distribution is carried out in the state without a dispersant. Although possibility of having separated from the pigment to which the dispersant is sticking gradually, and having caused condensation/sedimentation of a pigment can be considered if the interaction of a penetrating agent and a dispersant is strong when penetrating agents exist mostly in it, in the case of the pigment in which self-distribution is possible, there are such no worries in water. Moreover, since the particle diameter of a pigment is large and it cannot pass the opening in a recorded material easily compared with a color even if it uses the same penetrating agent about a drying property and a quality of printed character, too much adhesion is suppressed, and even if the drying time is early, it is thought that there are few blots. Moreover, surface tension becomes 40 or less mN/m, and scratch-proof nature is considered that wetting is good, the touch area of ink and recorded agent spreads and fixing nature is improving by the bird clapper, although wetting to a recorded agent is bad in the case of the ink of high surface tension. Furthermore, since there is no bad influence by the interaction of a dispersant and a penetrating agent about blinding compared with usual pigment-content powder ink when the rate of a penetrating agent increases on a nozzle front face, it is thought that it becomes advantageous.

)38]

example] Hereafter, an example explains this invention in more detail.

example 1) Microjet Black After diluting CW-1 (Orient company make) with water so that carbon concentration may come 10wt(s)% , centrifugal separation processing (7000r.p.m., 30 minutes) was carried out, and pigment dispersion liquid (carbon concentration 8.3wt%) were obtained.

The above-mentioned pigment dispersion liquid 50 weight sections glycerol (S. P. value : about 20) 15 weight sections ethylene-glycol monobutyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=34 mN/m) 5 weight sections N, N-screw (2-hydroxyethyl)-2-aminomethyl ethane sulfonic acid 0.5 weight section NaOH 0.1 weight sections pure water Each component of the 29.4 weight sections above It mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared.

)39] (Example 2) Centrifugal separation processing (8000r.p.m., 40 minutes) of Cab-o-jet -300 (Cabot Corp. make) was carried out, and pigment dispersion liquid (carbon concentration 14.4wt%) were obtained.

The above-mentioned pigment dispersion liquid 35 weight sections ethylene glycol (S. P. value : about 18) 10 weight sections propylene-glycol monobutyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=26 mN/m) 7 weight sections urea 5 weight sections pure water Each component of 43 weight sections above It mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared.

)40] (Example 1 of comparison) Not using the diethylene-glycol monobutyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=34 mN/m), ink was prepared like the example 1 except having made the amount of pure water into the 34.4 weight sections. In addition, the S.P. value of a glycerol is 20 and is gamma=63 mN/m.

)41] (Example 2 of comparison) Ink was prepared like the example 2 except having made the amount of the propylene-glycol monobutyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=26 mN/m) into the 0.5 weight section, and having made the amount of pure water into 50 weight sections.

)42]

example 3 of comparison)

arbon black (Black Pearl L) 5 weight sections styrene-maleic-acid Na copolymer 1 weight section glycerol (S. P. value : about 20) 15 weight sections diethylene-glycol monobutyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=34 mN/m) 5 weight sections N, N-screw (2-hydroxyethyl)-2-aminomethyl ethane sulfonic acid The 0.5 weight section NaOH 0.1 weight sections pure water A 73.4 weight sections carbon black and styrene-maleic-acid Na copolymer and purity After preparing carbon black dispersion liquid, the component of above others was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared.

)43]

example 4 of comparison)

arbon black (Mitsubishi MA-100) A 4 weight sections styrene-maleic-acid Na copolymer 1 weight section glycerol (S. P. value : about 20, gamma=63 mN/m) 15 weight sections N, N-screw (2-hydroxyethyl)-2-aminomethyl ethane sulfonic acid The 0.5 weight section NaOH 0.1 weight sections pure water A 79.4 weight sections carbon black and styrene-maleic-acid Na copolymer and pure water After preparing carbon black dispersion liquid, the component of above others was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared.

)44] (Example 1 of an examination) Following the (1) - (11) was evaluated using the ink obtained in examples 1 and the examples 1-4 of comparison.

In the ink surface tension of 23 degrees C, and the environment of 55%RH, it measured using the UIRU helmet I surface tension balance.

In the ink viscosity of 23 degrees C, and the environment of 55%RH, it measured by shear-rate 1,400S-1.

- ) In the ink conductivity of 23 degrees C, and the environment of 55%RH, it measured using the conductivity meter product made from AOL-40:DKK.
- ] (4) Set at the diameter of ink number-average part granule application, and 23 degrees C of distributed particle distributions, and it is Microtrup. UPA:Leeds & It measured using the product made from Northrup.
- ) Set at 23 degrees C of >0.5micrometer particle numbers contained in ink, and it is Accusizer. TM770 Optical Particle Sizer:Particle Sizing The acquired value was converted into the value per ink 1dm<sup>3</sup> using the product made from Systems.
- ] (6) 1 / 4tone (2035x128 pulse) was made to breathe out 3 times on the frequency of 6kHz using a trial production ad (400dpi) in the amount of ink drops of 23 degrees C, and the environment of 55%RH, weight was measured in response to ink to the wafer of an ink absorber, and the regurgitation weight of 1 drops was found by calculation.
- ) Time after printing and printing the solid picture of 100% of 10mmx50mm rates of picture area in the paper using thermal ink jet printer of resolution 600dpi made as an experiment to evaluation in drying-time test 23degree C and environment of 55%RH, using FX-L paper (Fuji Xerox make) as a typical regular paper until a drop disappears from the paper visually was measured.
- ] (8) typical using the thermal ink jet printer of resolution 400dpi made as an experiment to picture quality test evaluation -- the printing test of 1dot line and a solid picture was usually performed in the paper, using FX-L paper (Fuji Xerox make) as paper As evaluation criteria, the homogeneity of a blot of a line and the edge of a solid picture was investigated, and evaluation was performed on the following criteria.
- Line blot O [ ..... It is mustache-like b solid homogeneity with blot O in many portions. / ..... Disorder-less \*\* / ..... It x with disorder slightly. / ..... Smoothness is missing by backlash backlash. ] .... Blot-less \*\* ..... It spreads, is slightly d is x. [0048] (9) After printing the picture and passing after printing on the 1st using the thermal ink jet printer of resolution 400dpi made as an experiment to abrasion-resistance test evaluation, the picture section was ground against finger and the following criteria estimated the dirt to the decoloring condition of the picture section, and the non-picture section.
- [ ..... Picture concentration falls and the dirt of the non-picture section is conspicuous. ] The fall of picture ncentration is not seen but the non-picture section is also completely dirt-less \*\* ..... Most picture concentration is x which has dirt in the non-picture section a little although it is not falling. [0049] (10) When it was left in 23 degrees C d the environment of 55%RH and regurgitation resumption was carried out in the state where it does not act as a cap, er a regurgitation halt using the thermal ink jet printer of resolution 400dpi made as an experiment to blinding-proof ture test evaluation, neglect time until picture disorder arises was measured. Evaluation was performed on the lowing criteria.
- [ ..... Less than 0.5 minutes ] More than 1 minute \*\* ..... 0.5 minutes - 1 minute x [0050] (11) After saving for one month in ink preservation stability test 60degree C and -20 degrees C, re-filtration with 1-micrometer filter was rformed, and the ink after re-filtration was printed using the thermal ink jet printer of resolution 400dpi. Evaluation is performed on the following criteria.
- [ ..... With [ it is after preservation and / filterability ] no change. Picture-concentration-change-less \*\* ..... Although the 1 of filtration velocity is seen a little [ after / preservation ], picture concentration is change-less x..... Filter plugging the ink after preservation was intense, and picture concentration fell greatly.
- ] (1) able 1
- |   |  |   |                              |    |    |    |    |    |
|---|--|---|------------------------------|----|----|----|----|----|
| ble 1   | An example   | The example of comparison               | 1                            | 2  | 1  | 2  | 3  | 4  |
|   | Ink surface tension (mN/m)                                   | 37 34 6037 37 57                        |                              |    |    |    |    |    |
| (Pas)   | 3.0 2.8 2.32.3 3.4 2.5                                       |   | Ink viscosity                |    |    |    |    |    |
|   | Diameter of ink number-average part granule application (nm) | 27 41 2540 3748                         |                              |    |    |    |    |    |
|   | A particle size distribution                                 | 1.8 2.2 1.8 2.02.7 2.3                  | >0.5-micrometer particle     |    |    |    |    |    |
| mber (x1010)  | 0.4 2.4 0.5 2.0 12.52.5                                      |   | The amount of ink drops (ng) | 48 | 52 | 51 | 49 | 49 |
|   | drying-time test (second)                                    | 2 1 40 15 2 40                          | Picture quality test a       |    |    |    |    |    |
| O O x O O   |  | Picture quality test bO O O O O         |                              |    |    |    |    |    |
| sistant test O Ox **O x   |  | A blinding-proof nature test O O O O xO |                              |    |    |    |    |    |
|   | Ink preservation stability test O O O O x O                  | [0052] (Example 3) Microjet Black 5-    |                              |    |    |    |    |    |
| crometer filter after carrying out centrifugal separation processing (8000r.p.m., 20 minutes) of CW-1 (Orient   |  |   |                              |    |    |    |    |    |
| mpany make) -- subsequently pressure filtration was carried out with 2-micrometer filter, and pigment dispersion uid (carbon concentration 15.7wt%) were obtained |  |   |                              |    |    |    |    |    |
| ie above-mentioned carbon black dispersion liquid 25 weight sections triethylene-glycol monobutyl ether (S. P.  |  |   |                              |    |    |    |    |    |
| alue : about 10, gamma=34 mN/m) 4 weight sections propylene glycol (S. P. value : about 16) 10 weight sections  |  |   |                              |    |    |    |    |    |

FI Norian 440 (HLB 6 [ about ]) 0.3 weight sections urea 3 weight sections pure water The 57.7 weight sections  
 553] Each above-mentioned component was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer  
 filter, and ink was prepared. The viscosity of ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-average part  
 granule application, particle size distribution, and the >0.5micrometer particle number were 2.6mPas, 29 mN/m, 0.09  
 n, 24nm, 1.9, and 1.1x10<sup>10</sup> pieces, respectively, and the amounts of drops were 51ng(s). All the results of a picture  
 quality test, an abrasion-resistance test, a blinding-proof nature test, and an ink preservation stability test of the drying  
 time were O for 3 seconds.

54] (Example 4) After processing Cab-o-jet -300 (Cabot Corp. make) with an ultrasonic homogenizer for 30  
 minutes, centrifugal separation processing (7000r.p.m., 20 minutes) was diluted and carried out to 10% concentration  
 with water, and pigment dispersion liquid (8.8% of carbon concentration) were obtained.

The above-mentioned carbon black dispersion liquid 50 weight sections diethylene glycol (S. P. value : about 15) 10  
 weight sections N-methyl-2-pyrrolidone (S. P. value : about 11, gamma=48 mN/m) 5 weight sections dipropylene-  
 glycol monobutyl ether (S. P. value : about 10, gamma=29 mN/m) 5 weight sections pure water 30 weight sections

55] Each above-mentioned component was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer  
 filter, and ink was prepared. The viscosity of ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-average part  
 granule application, particle size distribution, and the >0.5micrometer particle number were 2.5mPas, 33 mN/m, 0.18  
 n, 25nm, 2.1, and 1.6x10<sup>10</sup> pieces, respectively, and the amounts of drops were 49ng(s). All the results of a picture  
 quality test, an abrasion-resistance test, a blinding-proof nature test, and an ink preservation stability test of the drying  
 time were O for 1.5 seconds.

56] (Example 5) After carrying out scaling processing of the carbon black (Raven 5750) by the hypochlorous acid  
 1, it adjusted after [ pH / 7.5 ] desalting and distributed by using pure water as a solvent using the ultrasonic  
 homogenizer. After distribution, centrifugal separation processing (7000r.p.m., 20 minutes) was carried out, and  
 pigment dispersion liquid (11% of carbon concentration) were obtained.

The above-mentioned pigment dispersion liquid 40 weight sections triethylene glycol (S. P. value : about 14) 10 weight  
 sections propylene-glycol monopropyl ether (S. P. value : about 11, gamma=26 mN/m) 8 weight sections  
 polyoxyethylene alkyl ether 0.3 weight sections pure water The 41.7 weight sections [0057] Each above-mentioned  
 component was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared. The  
 viscosity of ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-average part granule application, particle size  
 distribution, and the >0.5micrometer particle number were 2.5mPas, 36 mN/m, 0.17 S/m, 59nm, 2.1, and 2.8x10<sup>10</sup>  
 pieces, respectively, and the amounts of drops were 47ng(s). For the result of a picture quality test, an abrasion-  
 resistance test, a blinding-proof nature test, and an ink preservation stability test, the drying time was O for 2 seconds.

58] (Example 6) After carrying out graft-polymer processing of styrene sulfonic-acid Na to carbon black (Mitsubishi  
 A-100), it distributed using the ultrasonic homogenizer by using pure water as a solvent, and after that, centrifugal  
 separation processing (8000r.p.m., 40 minutes) was carried out, and pigment dispersion liquid (carbon concentration  
 3wt%) were obtained.

The above-mentioned pigment dispersion liquid 60 weight sections thioldiethanol 20 weight sections polyoxyethylene  
 polyoxypropylene blockpolymer 0.1 weight sections diethylene-glycol monochrome hexyl ether (S. P. value : about 10,  
 gamma=29 mN/m) 3 weight sections pure water The 16.9 weight sections [0059] Each above-mentioned component  
 is mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared. The viscosity of  
 ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-average part granule application, particle size distribution,  
 and the >0.5micrometer particle number were 2.6mPas, 33 mN/m, 0.15 S/m, 47nm, 2.4, and 2.4x10<sup>10</sup> pieces,  
 respectively, and the amounts of drops were 53ng(s). All the results of a picture quality test, an abrasion-resistance test,  
 a blinding-proof nature test, and an ink preservation stability test of the drying time were O for 1 second.

60] (Example 7) After making it distribute by using water as a solvent using a high-pressure homogenizer so that  
 carbon concentration may become 20% about the carbon black (Special Bk 4A) which performed plasma treatment,  
 centrifugal separation processing (7000r.p.m., 30 minutes) was carried out, and pigment dispersion liquid (carbon  
 concentration 15.6wt%) were obtained.

The above-mentioned pigment dispersion liquid 5 weight sections trimethylol propane 15 weight sections glycerol (S. P.  
 value : about 20) 5 weight sections propylene-glycol monobutyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=26 mN/m) 5  
 weight sections polyoxyethylene perfluoro alkyl ether (HLB 13 [ about ]) 0.01 weight sections pure water 70 weight  
 sections [0061] Each above-mentioned component was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-  
 micrometer filter, and ink was prepared. The viscosity of ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-  
 average part granule application, particle size distribution, and the >0.5micrometer particle number were 3.3mPas, 23  
 mN/m, 0.14 S/m, 44nm, 2.3, and 1.7x10<sup>10</sup> pieces, respectively, and the amounts of drops were 44ng(s). All the results  
 of a picture quality test, an abrasion-resistance test, a blinding-proof nature test, and an ink preservation stability test of

› drying time were O for 2 seconds.

)(62]

xample 8)

gment dispersion liquid used in the example 2 30 weight sections 1,5-pentanediol (S. P. value : about 12.5) 10 weight sections dipropylene-glycol monoethyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=28 mN/m) 8 weight sections isopropyl alcohol 3 weight sections silicone polyoxyethylene addition product (HLB 7 [ about ]) 0.1 weight sections polyoxyethylene oleyl ether (HLB 12 [ about ]) 0.3 weight sections pure water The 48.6 weight sections [0063] Each above-mentioned component was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared. The viscosity of ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-average part granule application, particle size distribution, and the >0.5micrometer particle number were 3.0mPas, 33 mN/m, 0.16 S/m, nm, 2.4, and 1.3x1010 pieces, respectively, and the amounts of drops were 31ng(s). Moreover, for the result of a picture quality test, an abrasion-resistance test, a blinding-proof nature test, and an ink preservation stability test, the drying time was O for 4 seconds. In addition, the amount of drops measured discharge quantity on the same conditions as an example 1 using the trial production head of 600dpi.

)(64]

xample 9)

gment dispersion liquid used in the example 1 50 weight sections dipropylene glycol (S. P. value : about 13) 15 weight sections diethylene-glycol monobutyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=34 mN/m) 5 weight sections azoic acid Na 0.5 weight sections styrene-acrylic-ester-acrylic-acid emulsion (average molecular weight 12000, acid number 20 [ about ]) 1.0 weight sections pure water The 28.5 weight sections [0065] Each above-mentioned component was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared. The amounts of drops were 31ng(s) in the viscosity of ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-average part granule application, particle size distribution and a >0.5micrometer particle number, 3.2mPas, 36 mN/m, 3.2mPas, 0.22 S/m, nm, 2.4, and 1.5x1010 pieces. Moreover, for the result of a picture quality test, an abrasion-resistance test, a blinding-proof nature test, and an ink preservation stability test, the drying time was O for 1.5 seconds. In addition, the amount of drops measured discharge quantity on the same conditions as an example 1 using the trial production head of 600dpi.

)(66]

xample 10)

gment dispersion liquid used in the example 3 30 weight sections glucose 10 weight sections 1,5-pentanediol (S. P. value : about 12.5) 10 weight sections dipropylene-glycol monopropyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=28 mN/m) 12 weight sections SAFI Norian 104 0.1 weight sections N-(2-acetamide) iminodiacetic acid The 0.5 weight sections LiOH 0.1 weight sections pure water The 37.3 weight sections [0067] Each above-mentioned component was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared. The viscosity of ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-average part granule application, particle size distribution, and the >0.5micrometer particle number were 3.4mPas, 30 mN/m, 0.22 S/m, 25nm, 2.1, and 3.9x1010 pieces, and the amounts of drops were 45ng(s). For the result of 1s, a picture quality test, an abrasion-resistance test, and a blinding-proof nature test, the drying time was O, and the result of an ink preservation stability test was \*\*.

)(68] (Example 11) After making it distribute by using water as a solvent using a high-pressure homogenizer so that it may become 20% of pigment concentration about a plasma treatment phthalocyanine pigment, centrifugal separation processing (7000r.p.m., 30 minutes) was carried out, and activated-charcoal-absorption processing was performed, and filtered with 5-micrometer filter after that, and pigment dispersion liquid (14.7% of phthalocyanine-pigment concentration) were obtained.

The above-mentioned pigment dispersion liquid 25 weight sections glycerol (S. P. value : about 20) 15 weight sections dipropylene-glycol monobutyl ether (S. P. value : about 10, gamma=29 mN/m) 5 weight sections polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer (HLB 10 [ about ]) The 0.3 weight sections PROXEL GXL0.03 weight section pure water The 53.7 weight sections [0069] Each above-mentioned component was mixed enough, pressure filtration was carried out with 2-micrometer filter, and ink was prepared. The viscosity of ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-average part granule application, particle size distribution, and the >0.5micrometer particle number were 2.8mPas, 32 mN/m, 0.22 S/m, 87nm, 2.4, and 5.7x1010 pieces, and the amounts of drops were 46ng(s). For the result of 1.5 seconds, a picture quality test, an abrasion-resistance test, and a blinding-proof nature test, the drying time was O, and the result of an ink preservation stability test was \*\*.

)(70] (Example 12) Ink was prepared by the same composition and the same method as an example 11 except not performing centrifugal separation processing and activated-charcoal-absorption down stream processing of an example 11. The viscosity of ink was [ 32 mM/m, conductivity, the diameter of number-average part granule application particle size distribution, and the >0.5micrometer particle number of 2.8mPas(es) and surface tension ] 0.24 S/m, 110nm, 3.2,

d 9.0x10<sup>10</sup> pieces, respectively, and 15 ppm, 10 ppm, and the amounts of drops of the content of Fe and Mg were ng(s), respectively. The drying time was 1.5 seconds and, for the result of O, an abrasion-resistance test, an ink preservation stability test, and a blinding-proof nature test, the result of a picture quality test was \*\*.

)71]

(example 5 of comparison)

gment dispersion liquid used in the example 1 50 weight sections diethylene glycol 15 weight sections tetraethylene-glycol monomethyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=50 mN/m) 5 weight sections thiourea 5 weight sections pure water 25 weight sections [0072] Each above-mentioned component was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared. The viscosity of ink was [ 47 mN/m, conductivity, the diameter of number-average part granule application particle size distribution, and the >0.5micrometer particle number of 2.7mPas ] and surface tension ] 0.14 S/m, 28nm, 1.9, and 0.8x10<sup>10</sup> pieces, respectively, and the amounts of drops were 53ng. Although the result of a picture quality test, a blinding-proof nature test, and an ink preservation stability test was O, the result of an abrasion-resistance test, the drying time was x for 30 seconds.

)73]

(example 6 of comparison)

gment dispersion liquid used in the example 2 35 weight sections diethylene glycol 5 weight sections propylene-glycol monobutyl ether (S. P. value : about 10.5, gamma=26 mN/m) 20 weight sections pure water Each component of weight sections above It mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared. The viscosity of ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-average part granule application, particle size distribution, and the >0.5micrometer particle number were 3.2mPas, 33 mN/m, 0.16 S/m, 44nm, 2.8, and 1x10<sup>10</sup> pieces, respectively, and the amounts of drops were 48ng(s). Although the result of the drying time of an abrasion-resistance test and a blinding-proof nature test was O for 1 second, the result of a picture quality test and an ink preservation stability test was x.

)74]

(example 13)

gment dispersion liquid used in the example 4 50 weight sections 1 and 2, 6-hexane triol (S. P. value : about 15) 10 weight sections ethylene glycol monopropyl ether (S. P. value : about 11, gamma=32 mN/m) 10 weight sections ethylene oleyl ether (HLB 10 [ about ]) 0.2 weight sections pure water The 29.8 weight sections [0075] Each above-mentioned component was mixed enough, pressure filtration was carried out with 1-micrometer filter, and ink was prepared. The viscosity of ink, surface tension, conductivity, the diameter of number-average part granule application, particle size distribution, and the >0.5micrometer particle number were 2.5mPas, 39 mN/m, 0.13 S/m, 20nm, 2.1, and 1x10<sup>10</sup> pieces, and the amounts of drops were 27ng(s). In addition, the amount of drops measured discharge quantity, addition the amount of drops on the same conditions as an example 1 using the trial production head of 600dpi. A picture quality test, the abrasion-resistance test, the blinding-proof nature test, the drying-time test, and the ink preservation stability test were carried out using the thermal ink jet printer of resolution 600dpi which adopted the method of forming one drop by impressing the driving signal which consists of idle periods between the main pulse made as an experiment to evaluation, a pre pulse and a pre pulse, and a main pulse. All the other test results of the drying time were O in 4 seconds.

)76] (Example 14) The ink of the following composition was prepared.

Cyanogen ink Projet Fast Product made from Cyan.2:ZENECA 4 weight sections butyl carbitol 5 weight sections 1,2-dioethanol 15 weight sections pure water Each component of 76 weight sections above The mixed dissolution was tried out enough, pressure filtration was carried out with 0.45-micrometer filter, and ink was prepared.

Magenta ink Projet Fast Instead of made from Cyan.2:ZENECA, it is Projet. Fast Magenta Except having used the mixed dissolution of each component was enough carried out by the same composition, pressure filtration was carried out with 0.45-micrometer filter, and ink was prepared.

Yellow ink Projet Fast Instead of made from Cyan.2:ZENECA, it is Projet. Fast Yellow Except having used 2, the mixed dissolution of each component was enough carried out by the same composition, pressure filtration was carried out with 0.45-micrometer filter, and ink was prepared.

)78] (Example 2 of an examination)

) The following evaluation was carried out using the ink of the heavy picture quality test example 1 and the cyan obtained in the example 14, Magenta ink, and yellow ink.

) The printing test of the solid picture pattern with which a black 1dot line [ as opposed to / usually using FX-L paper (Fuji Xerox make) as paper / a color background to in the paper / the ] and typical each color adjoin was performed using the thermal ink jet printer of resolution 400dpi made as an experiment to evaluation. As evaluation criteria, a blot of a line and the homogeneity of the solid picture contiguity section were investigated, and evaluation

s performed on the following criteria.

180] a) Line blot O [ .... It is mustache-like b solid homogeneity with blot O in many portions. / .... Disorder-less / .... It is x with disorder slightly. / .... If smoothness was missing at all by backlash backlash, the evaluation result nd b was O also about which ink. ] .... Blot-less \*\* .... It spreads, is slightly and is x.

181] (Example 3 of an examination) The following evaluation was carried out using the ink of an example 1, and the ider of the following composition.

binder A styrene-maleic-acid Li copolymer 5 weight sections ethylene glycol 15 weight sections polyoxyethylene yl ether 0.2 weight section isopropyl alcohol 3 weight sections pure water The thermal ink jet printer of resolution 0dpi made as an experiment to 76.8 weight sections evaluations is used, and it is a typical regular paper. Using FX-L per (Fuji Xerox make), Binder A was piled up in the paper, the ink of an example 1 was piled up within 5 seconds er the regurgitation, it was made to print and the picture quality test of the above (9) was carried out. The result of a ture quality test is O and showed picture concentration higher than an example 1.

182] (Example 4 of an examination) The following evaluation was carried out using the ink of an example 2, and the ider of the following composition.

binder B benzalkonium chloride 1 weight section poly allylamine hydrochloride 5 weight sections' glycerol 15 weight tions pure water The same picture quality test as the example 3 of 79 weight sections examinations was carried out. e result of a picture quality test is O and showed picture concentration higher than an example 2.

183] (Example 5 of an examination) The following evaluation was carried out using the ink of an example 1. The charge quantity per 1 drops and the drying time were found like (6) of the example 1 of an examination, and (7) except having used the ink jet printer of 800dpi made as an experiment to evaluation. Moreover, the character of eight nts was printed on FX-L paper (Fuji Xerox make) as a typical regular paper using the same printer. It excelled npared with the time of printing by the printer which 1 second and character grace used the discharge quantity per 1 ips by 13ng(s), and used the drying time by (8) of the example 1 of an examination.

184] [Effect of the Invention] The ink for ink-jet record of this invention usually has quick dryness in the paper, a quality of nted character, water resistance / scratch-proof nature, and mothball stability are excellent, and, moreover, blinding . does not happen.

---

anslation done.]